

**Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: *Geologie*

Studijní obor: *Geologie*



Bc. Barbora Hanková

**Hustotní a elektrostatické vlastnosti vody a jejich využití v termodynamice vodných specií a
rozpustnosti minerálů za vysokých teplot a tlaků**

*Volumetric and electrostatic properties of water and their application to aqueous thermodynamics and
mineral solubility at high temperatures and pressures*

Diplomová práce

Vedoucí práce: Prof. David Dolejš, Ph.D.

Konzultant: Mgr. Václav Špillar, Ph.D.

Praha, 2018

„Co je tvrdší než kámen, a co měkčí než voda?

Přece se měkkou vodou rozruší i tvrdost skal.“

Publius Ovidius Naso

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, dne 10. 8. 2018

.....

Obsah

Abstrakt	1
Abstract	3
1. Úvod	5
1.1. Fázové vlastnosti vody	5
1.2. Hustota vody	7
1.3. Hydrotermální roztoky	8
1.4. Struktura a cíle práce	9
2. Objemové vlastnosti vody za zvýšených teplot a tlaků	11
2.1. Ideální plyn	11
2.2. Rovnice van der Waalsova typu	12
2.2.1. Van der Waalsova rovnice	13
2.2.2. Redlichova-Kwongova rovnice	14
2.2.3. Upravené Redlichovy-Kwongovy rovnice	15
2.2.4. Kompenzované Redlichovy-Kwongovy rovnice	17
2.3. Potenciálové rovnice	19
2.3.1. Rovnice Churakovova-Gottschalkova	20
2.4. Viriální rovnice	21
2.4.1. Saxenova-Feiova rovnice	22
2.4.2. Belonoshkova-Saxenova rovnice	22
2.4.3. Duanovy a Duanovy-Zhangovy rovnice	23
2.5. Empirické rovnice	25
2.5.1. Pitzerova-Sternerova rovnice	25
2.5.2. Sakaneho rovnice	26

2.5.3. Rovnice IAPWS	27
2.5.4. Brodholtova-Woodova rovnice	29
2.6. Platnost stavových rovnic vody v teplotně tlakovém prostoru	29
2.7. Výpočet hustotních vlastností vody v teplotně tlakovém prostoru	32
2.7.1. Výpočet molárního objemu vody jako funkce teploty za tlaku 1 kbar	33
2.7.2. Výpočet molárního objemu vody jako funkce tlaku při teplotě 600 °C	33
2.7.3. Výpočet molárního objemu vody podél geotermálního gradientu 25 °C kbar ⁻¹	35
2.7.4. Výpočet molárního objemu vody podle geotermálního gradientu 60 °C kbar ⁻¹	36
2.7.5. Výpočet molárního objemu vody podél její křivky varu	39
3. Elektrostatické vlastnosti vody za zvýšených teplot a tlaků	43
3.1 Bornova teorie	43
3.2. Dielektrická konstanta vody	45
3.2.1. Kirkwoodova rovnice	45
3.2.2. Pitzerova rovnice	46
3.2.3. Wassermanova rovnice	46
3.2.4. Fernandézova rovnice (formulace IAPWS)	46
3.2.5. Franckova rovnice	47
3.2.6. Sverjenského rovnice	48
3.2.7. Helgesonova-Kirkhamova rovnice	49
3.2.8. Uematsuova-Franckova rovnice a její úpravy	49
3.2.9. Marshallova rovnice	50
3.2.10. Sunova-Dubessyho rovnice	51
3.2.11. Platnost rovnic pro výpočet dielektrické konstanty vody v teplotně tlakovém prostoru	51
3.3. Výpočet dielektrické konstanty vody v teplotně tlakovém prostoru	53
3.3.1. Výpočet dielektrické konstanty jako funkce teploty za tlaku 1 kbar	54

3.3.2. Výpočet dielektrické konstanty jako funkce tlaku za teploty 600 °C	56
3.3.3. Výpočet dielektrické konstanty vody podél geotermálního gradientu 25 °C kbar ⁻¹	58
3.3.4. Výpočet dielektrické konstanty vody podél geotermálního gradientu 60 °C kbar ⁻¹	58
3.3.5. Výpočet dielektrické konstanty vody podél její křivky varu a kritické izochory	60
3.4. Výpočet Bornovy hydratační energie v teplotně tlakovém prostoru	64
3.4.1. Výpočet Bornovy energie jako funkce teploty za konstantního tlaku 1 kbar	65
3.4.2. Výpočet Bornovy energie jako funkce tlaku za konstantní teploty 600 °C	67
3.4.3. Výpočet Bornovy energie podél teplotně tlakového gradientu 25 °C kbar ⁻¹	67
3.4.4. Výpočet Bornovy energie podél teplotně tlakového gradientu 60 °C kbar ⁻¹	70
4. Rozpustnost minerálů za vysokých teplot a tlaků:	
Výpočetní metodika a její aplikace na křemen, korund a kalcit	73
4.1. Geologický význam rozpustnosti minerálů	73
4.2. Termodynamický popis rozpustnosti minerálů	75
4.2.1. Řešení rozpustnosti minerálů	77
4.2.2. Aktivitní koeficienty vodných specií	79
4.2.3. Aktivita vody a její osmotický koeficient	79
4.2.4. Standardní Gibbsova energie minerálů	80
4.2.5. Gibbsova energie vodných specií (Helgesonův-Kirkhamův-Flowersův model)	81
4.3. Výpočet rozpustnosti minerálů za vysokých teplot a tlaků	82
4.3.1. Výpočet rozpustnosti křemene za vysokých teplot a tlaků	84
4.3.2. Výpočet rozpustnosti korundu za vysokých teplot a tlaků	94
4.3.3. Výpočet rozpustnosti kalcitu za vysokých teplot a tlaků	101
5. Diskuze	107
5.1. Diskuze výsledků testování objemových vlastností vody	108
5.2. Diskuze výsledků testování rovnic pro dielektrickou konstantu a Bornovy hydratační energie	110

5.3. Rozpustnost minerálů křemene, korundu a kalcitu pomocí HKF modelu	112
5.4. Obecné otázky výpočtů rozpustnosti minerálů	115
5.4.1. Závislost rozpustnosti minerálů na hustotě vody	116
5.4.2. Závislost rozpustnosti minerálů na teplotě	117
5.4.3. Fyzikální podstata parametrů modelu HKF	118
6. Závěr	119
8. Literatura	123
9. Poděkování	133

Abstrakt

Hydrotermální roztoky představují důležité transportní médium pro hmotu i energii v prostředí zemské kůry a pláště. Kromě transportní role se v horninovém prostředí účastní jako reaktanty nebo produkty v řadě procesů, od parciálního tavení po magmatickou a metamorfní devolatilizaci. Tato práce se zaměřuje na vyhodnocení vlivu stavových rovnic a termodynamických dat na předpověď rozpustnosti minerálů ve vodných roztocích za vysokých teplot a tlaků pomocí široce rozšířeného Helgesonova-Kirkhamova-Flowersova (HKF) modelu. Do tohoto výpočtu vstupují (i) objemové vlastnosti vody; (ii) dielektrické vlastnosti vody; (iii) termodynamická data vodných specií. Srovnání deseti stavových rovnic vody vůči mezinárodnímu standardu IAPWS ukazuje relativní shodu předpovědí objemových vlastností vody za studovaných teplotně tlakových podmínek do 1200 °C a tlaku do 50 kbar (maximální odchylky $\pm 5\%$) s výjimkou nízkých tlaků (do 2 kbar), teplot nad 1000 °C a křivky varu vody, zejména v okolí kritického bodu. Dále bylo testováno devět modelů pro dielektrickou konstantu vody, jež nabývají v porovnání se stavovými rovnicemi výrazně vyšších odchylek od IAPWS v řádech desítek až stovek procent. Odchylky v objemových a dielektrických vlastnostech vody propagují do výpočtu rozpustnosti minerálů. U křemene, korundu a kalcitu tyto odchylky vedou k rozdílům v rozpustnosti až o půl řádu molální koncentrace, z čehož dominantní část připadá na rozdíly způsobené formulací pro dielektrickou konstantu a vliv objemových vlastností je spíše podružný. Oba vlivy rostou s rostoucím nábojem rozpuštěného iontu, nicméně jsou relativně nízké ve srovnání s vlivem sady termodynamických dat vodných specií, která mění nejen kvantitativní hodnoty rozpustnosti v rozmezí desetin až jednotek řádů molality. Termodynamické modelování ukazuje, že experimentální rozpustnosti křemene a korundu získané do 1100 °C a 20 kbar je možné reprezentovat pouze s použitím databáze Sverjenského et al. (2014). Ta nicméně progresivně podhodnocuje rozpustnost křemene za teplot nad 900 °C. V případě kalcitu je dostupná jediná databáze, jež nevystihuje průběh experimentálních dat, a za konstantního tlaku 20 kbar navíc předpovídá slabou retrográdní namísto prográdní rozpustnosti. Úspěšnost Sverjenského et al. (2014) databáze je založena na nezávislé rekaliibraci parametrů HKF modelu, které jsou v původním odvození svázány korelačními fyzikálními vztahy. Současná úroveň poznání tak umožňuje uspokojivou predikci rozpustnosti minerálů za vysokých teplot a tlaků jen v některých případech a na úkor fyzikální správnosti použitého rozpustnostního modelu a neumožňuje obecně spolehlivý popis hydrotermálních roztoků od povrchových podmínek do vysokých teplot a tlaků.

Abstract

Hydrothermal fluids are important mass and heat transfer agents in the Earth's crust and mantle. Aside from their transport role, the aqueous fluids act as reactants or products in rock environment during diverse processes ranging from partial melting, magmatic and metamorphic devolatilization. This study evaluates the effect of equations of state and thermodynamic data for aqueous species on prediction of mineral solubility in aqueous fluids at high temperatures and pressures employing the Helgeson-Kirkham-Flowers model (HKF). These calculations require: (i) volumetric properties of water; (ii) dielectric properties of water; (iii) aqueous species thermodynamic properties. A comparison of ten equations of state against the IAPWS scientific standard reveals that volumetric properties of water up to 1200 °C and 50 kbar are predicted within 5 %, except at low pressure (below 2 kbar), temperatures higher than 1000 °C, and the liquid-vapor equilibrium curve, particularly in the proximity of the critical point of water. The deviations of volumetric and electrostatic properties of water propagate into the mineral solubility calculations. For quartz and corundum these deviations lead to discrepancy in mineral solubility of up to half an order of magnitude for molal concentrations. These discrepancies primarily stem from the dielectric constant model, whereas the effect of the solvent density is subordinate. Both effects increase with increasing charge of aqueous species, but are still relatively low in comparison to the effect of thermodynamic parameters. The thermodynamic data for aqueous species affect the estimated mineral solubility by tenths to several orders of magnitude. Thermodynamic modeling reveals that the experimental data at high temperatures and pressures for quartz and corundum are only reproduced with the thermodynamic dataset for aqueous species of Sverjensky et al. (2014). However, this dataset underestimates the experimental quartz solubility data at temperatures above 900 °C. For calcite, the only available thermodynamic dataset is unable to reproduce the experimental solubility data. Moreover, the thermodynamic calculations predict weak retrograde solubility and fail to reproduce prograde experimental solubility at 20 kbar. Performance of the thermodynamic dataset by Sverjensky et al. (2014) is based on independent fitting of the HKF parameters, which are, however, physically interdependent in the original model. Currently, mineral solubilities at high temperatures and pressures can successfully be predicted in some cases only, at the expense of physical basis of the HKF model, and does not provide universally applicable description of multicomponent aqueous fluids from surface conditions to high temperatures and pressures.

1. Úvod

Voda, ač zaujímá jen přibližně 0,025 % zemské hmoty, hraje zásadní roli v mnoha geochemických a geodynamických procesech a vývoji naší planety. Je důležitým médiem pro přenos prvků v měřítku litosférických desek i jednotlivých minerálních zrn (Bodnar et al., 2013). Má prvořadý význam pro vznik a zachování života. Na planetě Zemi se nachází jak volná, tak i vázaná v minerálech a sloučeninách i v atmosféře (Stillinger, 1975).

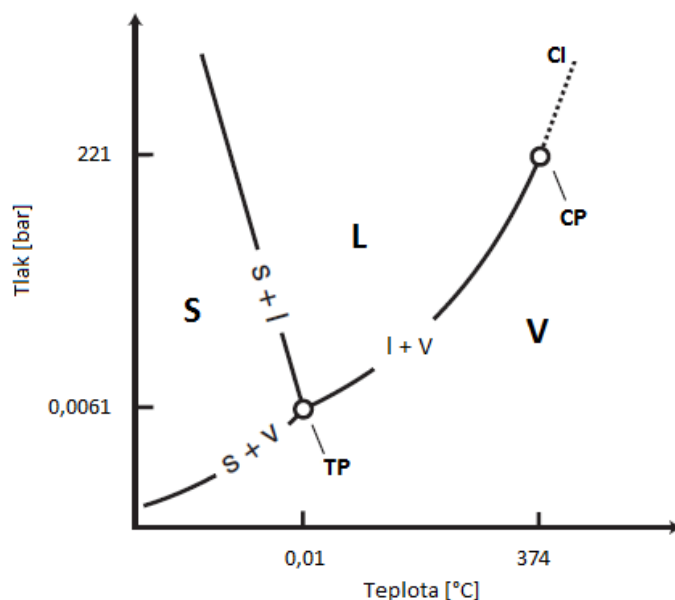
Na zemském povrchu, v ledu i atmosféře je soustředěna v řadě různých, navzájem se ovlivňujících rezervoárech, dohromady tvořících hydrosféru. Ta sestává z oceánů, ledovců, povrchové vody, atmosféry a podzemní vody. Proměnlivost a tok vody mezi těmito rezervoáry v globálním i lokálním měřítku definuje hydrologický cyklus (Bodnar et al., 2013).

Voda obsažená v horninách kontinentální a oceánské kůry, svrchního i spodního pláště a jádra je součástí geosféry. Tato voda má podobu pórové vody, hydrotermálních roztoků anebo je vázána v krystalických mřížkách hydratovaných, hydroxylových a nominálně bezvodých minerálů. Má přímý vliv na začátek a průběh tavení hornin, vlastnosti a vývoj magmatu, průběh krystalizace a uvolňování těkavých složek. Hydrotermální roztoky způsobují alteraci oceánské kůry mořského dna a podílejí se také na vzniku řady ekonomicky významných typů ložisek nerostných surovin (Ridley, 2013). Voda obsažená v silikátových taveninách výrazně ovlivňuje fázové rovnováhy a reologické vlastnosti. Různé množství vody vázané ve zdrojovém materiálu tavení má za následek také proměnlivý obsah vody v magmatu, které z protolitu vzniká. S rostoucím obsahem vody v silikátových taveninách se snižuje jejich viskozita, depolymerizací silikátové struktury (Philpotts a Ague, 2009).

1.1. Fázové vlastnosti vody

Stejně jako všechny jednosložkové systémy, i čistá voda tvoří v teplotně tlakovém prostoru tři základní fáze (obr. 1.1): pevnou, kapalnou a plynnou. Fáze zaujímají pole v teplotně tlakového prostoru, ve kterém jsou stabilní. V případě vody rozumíme pevnou fázi led a plynnou fázi vodní páry. Tato pole jsou oddělena tzv. fázovými rozhraními: (i) ledu a vodní páry; (ii) ledu a kapalné vody; (iii) kapalné vody a vodní páry, tzv. křivka varu (Liebscher,

2010; Anderson, 2005). V jediném bodě teplotně tlakového prostoru, při teplotě 0,01 °C a tlaku 0,0063 bar, jsou všechny tři fáze (led, kapalná voda, vodní pára) v termodynamické rovnováze – tzv. trojném bodě (např. Ganguly, 2008).



Obr. 1.1. Fázový diagram vody (podle Liebscher, 2010).

Zkratky: L – kapalná fáze; kapalná voda; S – pevná, krystalická fáze; led; V – plynná fáze; vodní pára; s + l – fázové rozhraní pevné a kapalně fáze vody; s + v – fázové rozhraní pevné a plynné fáze vody; l + v – fázové rozhraní kapalně vody a vodní páry; TP – trojný bod vody; CP – kritický bod vody; CI – kritická izochora vody.

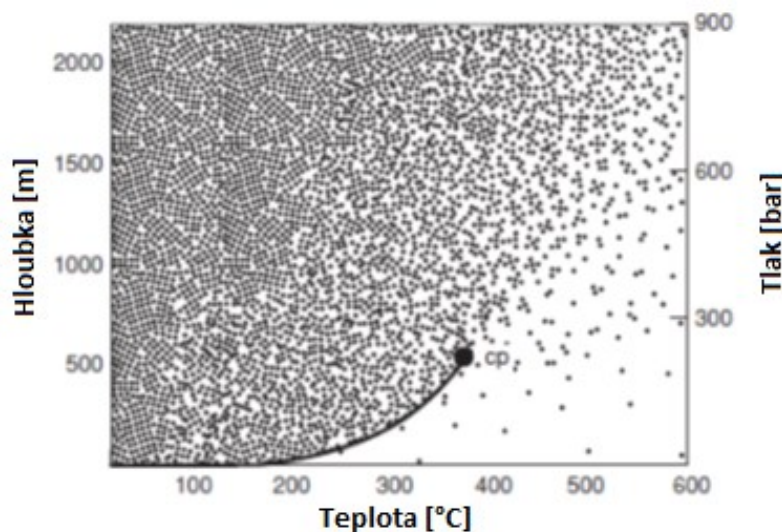
V přírodě se v teplotně tlakových podmínkách panujících na zemském povrchu voda vyskytuje ve zmíněných třech stavech. Led se obvykle vyskytuje při teplotě nižší než 0 °C a tvoří hexagonální krystaly (Robb, 2005). Za vyšších tlaků a nižších teplot voda však tvoří i řadu dalších polymorfních modifikací ledu (Patiño Douce, 2011).

Za standardních podmínek, tedy při teplotě 25 °C a tlaku 1 bar, je voda kapalná (Anderson, 2005). V porovnání s ostatními lehkými molekulami dochází k jejímu varu za atmosférického tlaku až při mnohem vyšších teplotách (viz dále). Fázové rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází určuje tlak nasycení vodní párou neboli tzv. křivka varu, zakončená z jedné strany trojným a z druhé strany kritickým bodem. Obě koexistující fáze mají výrazně odlišné fyzikální vlastnosti – jako je hustota, viskozita a elektrická permitivita (Liebscher, 2010; Yardley a Bodnar, 2014). Teplota varu s rostoucím tlakem roste, a to až do maxima o teplotě 374 °C a tlaku 221 bar, tzv. kritického bodu (Liebscher, 2010). V tomto bodě již

není žádný rozdíl mezi fyzikální povahou kapaliny a vodní páry, vzniká tzv. superkritická kapalina, (Anderson, 2005).

1.2. Hustota vody

Při nejnižších teplotách a tlacích se voda vyskytuje ve formě ledu, a to hned v několika krystalických modifikacích, resp. polymorfech. Hustota ledu závisí na teplotě, tlaku a typu jeho krystalické struktury. V nejběžnějším, hexagonálním uspořádání se za atmosférického tlaku a teploty 0 °C pohybuje kolem $0,92 \text{ g cm}^{-3}$ (Anderson, 2005). Během tání, při vzrůstu teploty nad 0 °C, dochází ve struktuře ledu k rozbití části tzv. vodíkových můstků, spojujících jednotlivé molekuly H_2O v šestiúhelnících. Jedná se o typ velmi slabé intermolekulární interakce, dané elektrostatickým přitahováním parciálních nábojů na atomech dvou sousedících molekul – v případě vody kyslíku a vodíku (Atkins a De Paula, 2002). Degradace hexagonální struktury způsobí tudíž těsnější uspořádání molekul, díky kterému má nově vzniklá kapalná voda větší hustotu než led (Anderson, 2005).



Obr. 1.2. Schematické zobrazení hustoty vody vzhledem ke křivce varu a kritickému bodu (podle Guilberta, 1986). Zkratka *cp* značí kritický bod vody.

Hustota kapalně vody je závislá především na teplotě, méně však i na tlaku (obr. 1.2). Při teplotě 25 °C a tlaku 1 bar je rovna přibližně 1 g cm^{-3} . Vyšší teplota varu vody za atmosférického tlaku je dána vodíkovými můstky, které voda tvoří (Bodnar et al., 2013). Hustota vodní páry je kolem bodu varu za atmosférického tlaku oproti hustotě koexistující kapalně vody až o dva řády nižší. Tento rozdíl se však s dalším růstem teploty a tlaku podél

křivky varu snižuje až do oblasti kritického bodu vody. V tomto bodě a dále směrem do vyšších teplot a tlaků již není žádný rozdíl v hustotách kapaliny a vodní páry, tj. existuje pouze jedna superkritická kapalina. Hustota vody představuje hlavní parametr pro popis jejích dielektrických vlastností i parciálních molárních vlastností specií ve zředěných roztocích. Hustota dále zásadním způsobem definuje Gibbsovu energii vody, tj. že definuje chování fázových rovnovah v magmatických i hydrotermálních systémech.

1.3. Hydrotermální roztoky

Hydrotermální roztoky jsou přírodní, vodou bohaté fluidní fáze rozličného chemického složení, vznikající při různých korových a plášťových geologických procesech (Guilbert, 1986). Mohou být bohaté na lehké těkavé složky (např. CO_2 , CH_4 , H_2S , SO_2) a soli, některé mají salinitu několikanásobně vyšší než mořská voda (Ridley, 2013). Kromě výše zmíněných složek mohou obsahovat ve stopových až nízkých koncentracích kovy (např. Cu, Zn, Au, Ag, Pb), litofilní prvky s velkým poloměrem (např. Li, Be, B, Rb, Cs), kovy alkalických zemin (např. Ca, Mg, Sr) a přechodné prvky (Guilbert, 1986).

Chemické složení hydrotermální fluidní fáze je dáno: (i) složením původního horninového rezervoáru; (ii) rozpustností minerálů; (iii) chemismem a mechanickou strukturou prostředí, kterým hydrotermální roztok prochází; (iv) teplotně tlakovými podmínkami a (v) rychlostí pohybu fluidní fáze po celou dobu jejího vývoje (Yardley a Bodnar, 2004).

Lze vyčlenit několik hlavních hlubinných i povrchových přírodních zdrojů, ze kterých vznikají hydrotermální roztoky. Fluidní fáze pocházející z hloubky se dělí na: (i) magmatické, vznikající při dekompresi nebo během krystalizace magmatu; (ii) metamorfní, jež jsou převážně produkty dehydratačních, popř. obecně devolatilizačních metamorfních reakcí. Roztoky derivované z rezervoárů nacházejících se na zemském povrchu rozlišujeme na: (iii) meteorické, vznikuvší ze sladkých vod hydrosférického a/nebo atmosférického původu; (iv) oceánské; (v) konátní, tzn. vody zachycené v sedimentech při jejich ukládání (např. Robb, 2005).

Hydrotermální roztoky jsou činiteli řady geologicky významných procesů (metasomatóza, vznik hydrotermálních rudních a nerudních žil, hydrotermální alterace, sedimentární cementace, dehydratační i hydratační tavení), a chemických reakcí (rozpouštění, srážení, iontová výměna, sorpce aj.), např. Robb, 2005; Manning, 2004; Philpotts a Ague, 2009; Liebscher, 2010. Hydrotermální roztoky zároveň představují významné transportní médium,

jehož působení může vést ke vzniku ekonomicky významných ložisek nerostných ložisek (např. Au, Ag, Pb, Zn, Cu, Fe, U; např. Robb, 2005; Ridley 2013). Navzdory jejich významu napříč geosférami, porozumění termodynamickým vlastnostem složek tvořících hydrotermální roztoky nutné pro predikci jejich interakcí s horninovým prostředím je, zejména za vysokých teplot a tlaků, značně omezené.

Interakce hydrotermálních roztoků s horninovým prostředím je určena zejména rovnováhou fluida s jeho horninotvornými minerály. Rozpustnost základních horninotvorných minerálů ve vodných i směsných fluidech jsou studovány pomocí laboratorních experimentů za zvýšených teplot a tlaků (např. Becker, 1983; Fein a Walther, 1989; Walther, 1997; Caciagli a Manning, 2003; Tropper a Manning, 2007; Newton a Manning, 2000, 2003, 2008; Hunt a Manning, 2012). Na základě těchto experimentálních dat jsou následně odvozovány termodynamické modely celkové rozpustnosti (Manning, 1994; Dolejš a Manning, 2010), příp. dílčích vodných specií (Helgeson et al., 1981; Tanger a Helgeson, 1988). Tyto modely následně usilují o reprodukci experimentálních dat i o extrapolaci rozpustnosti minerálů, případně speciace roztoku mimo podmínky původních měření.

1.4. Struktura a cíle práce

Veškeré mechanismy interakce hydrotermálních roztoků a hornin, např. devolatilizace, metasomatóza, srážení hydrotermálních výplní, by měly být kvantitativně předpověditelné pomocí aparátu chemické termodynamiky. Jediná kontrola jeho prediktivních schopností je založena na srovnání vypočtených dat s nezávislými daty experimentálními. Doposud nebyla provedena žádná komplexní analýza, kriticky hodnotící a ověřující funkčnost nejpoužívanějšího stávajícího modelu pro výpočet rozpustnosti minerálů v čisté vodě (Helgesonův-Kirkhamův-Flowersův model; Helgeson et al., 1981; Tanger a Helgeson, 1988) v kombinaci s jednotlivými, zejména novými (Sverjensky et al., 2014; Miron et al., 2016) dostupnými termodynamickými databázemi za vysokých teplot a tlaků. Dále nebyla kvantifikována a posuzována citlivost těchto modelů na hodnoty objemových a dielektrických vlastností vody získaných z různých publikovaných stavových rovnic. Nabízí se tedy otázka, zdali s dosavadním stavem poznání jsme schopni dostatečně kvalitativně i kvantitativně predikovat rozpustnosti minerálů nebo obecně vzájemné působení fluid a hornin za vysokých teplot a tlaků.

V této práci nejprve se zaměříme na popis chování objemových (kap. 2) a dielektrických (kap. 3) vlastností vody v teplotně tlakovém prostoru. Budou kompilovány vybrané publikované modely a následně budou pomocí jejich funkčních vztahů provedeny výpočty objemových a dielektrických vlastností vody podél vybraných teplotních a tlakových gradientů, včetně jejich vzájemného kvantitativního a kvalitativního srovnání (kap. 2.7, 3.3). Dále budou provedeny výpočty Bornovy hydratační energie podél čtyř teplotně tlakových drah a bude testována její citlivost na různé hodnoty hustoty a dielektrické konstanty vody, vypočítané pomocí odlišných modelů (kap. 3.4).

Čtvrtá kapitola se zabývá geologickým významem (kap. 4.1), termodynamickým popisem (kap. 4.2) a výpočty rozpustnosti (kap. 4.3) minerálů za vysokých teplot a tlaků s využitím Helgesonova-Kirkhamova-Flowersova modelu (Helgeson et al., 1981; Tanger a Helgeson, 1988). Tento model je následně využit k výpočtu rozpustnosti vybraných minerálů: křemene, korundu a kalcitu za zvolených teplotně tlakových podmínek s využitím vybraných testovacích kombinací termodynamických databází, stavových rovnic a rovnic pro dielektrickou konstantu vody. Výsledky výpočtů rozpustnosti jsou porovnávány s dostupnými experimentálními daty a je hodnocena celková aplikovatelnost Helgesonova-Kirkhamova-Flowersova modelu v geologicky relevantních podmínkách.

2. Objemové vlastnosti vody za zvýšených teplot a tlaků

Objemové vlastnosti vody představují jeden ze základních vstupních parametrů pro termodynamický výpočet rozpustnosti minerálů (např. Helgeson et al., 1981). Objem V , resp. hustota vody ρ , je funkcí teploty T a tlaku P . Závislost objemu na těchto veličinách lze charakterizovat pomocí stavových rovnic. V této kapitole bude podán přehled základních a geologicky relevantních stavových rovnic. Tyto rovnice budou následně použity k výpočtu hustoty vody v závislosti na podmínkách podle několika vybraných teplotně tlakových drah za účelem porovnání chování těchto rovnic s předpověďmi rovnice mezinárodního standardu.

2.1. Ideální plyn

Nejjednodušší stavovou rovnicí je rovnice ideálního plynu,

$$P = \frac{RT}{V}, \quad (2.1)$$

kde V je molární objem a R je univerzální plynová konstanta (Atkins a De Paula, 2002). Částice ideálního plynu na sebe nepůsobí žádnými mezimolekulárními silami a mají nulový objem, lze je uvažovat jako hmotné body. Celkový objem ideálního plynu je proto za teploty 0 K také nulový. Jediný druh energie, který potom v takovém systému existuje, je vlastní kinetická energie částic (Anderson, 2005; Patiño Douce, 2011).

Rovnice ideálního plynu (2.1) není vhodná pro reálné plyny, především za vysokých tlaků, díky absenci interakcí mezi jednotlivými částicemi ideálního plynu. Ideální plyn není schopen kondenzovat, v celém rozsahu teplotně tlakového prostoru vytváří pouze jedinou fázi, protože má jediné reálné řešení pro objem $V = V(P, T)$ (Ganguly, 2008). U reálných plynů, na L-V rozhraní, jsou v rovnováze dvě fáze, plynná a kapalná, o různé hustotě (Patiño Douce, 2011). Tento rozdíl hustot dosahuje u vody s klesající teplotou i několika řádů. Při růstu teploty nad teplotu kritického bodu, T_c , reálné plyny přechází na rozdíl od ideálního plynu do superkritického stavu. Vzniká superkritická fluidní fáze, jejíž hustota leží mezi hustotou plynu a kapaliny (Gottschalk, 2007).

Rovnice (2.1) poskytuje za všech teplotně tlakových podmínek pro objem pouze jediný kořen. Stavová rovnice ideálního plynu tudíž neodráží fázové přechody reálných plynů. Vychází z ní však většina stavových rovnic reálných plynů, včetně stavových rovnic vody. K lepšímu popisu chování reálných plynů bylo zavedeno několik způsobů modifikace stavové rovnice ideálního plynu: (i) fyzikální modifikace založené na upuštění od konceptu nulové velikosti částic a absence silového působení mezi částicemi ideálního plynu, tzv. rovnice van der Waalsova typu; (ii) tzv. potenciálové rovnice, zavádějící ke stavové rovnici ideálního plynu opravu o silová působení mezi částicemi modelovaná pomocí statistické mechaniky na základě předpokládané funkční formy mezičásticových silových potenciálů; (iii) semiempirické modifikace rozvíjející rovnici ideálního plynu do tvaru mocninné řady, jejíž koeficienty nicméně mohou mít fyzikální význam, např. tzv. viriální rovnice; (iv) empirické rovnice, zavádějící ke stavové rovnici ideálního plynu čistě empirickou matematickou korekci, např. rovnice IAPWS (Anderson, 2005).

2.2. Rovnice van der Waalsova typu

Částice reálných plynů mají oproti částicím ideálního plynu nenulovou velikost, tj. mají konečný, nenulový objem, a vzájemně na sebe působí přitažlivými a odpuzivými silami. Reálné plyny proto nejsou dokonale stlačitelné. Rovnice van der Waalsova typu upravují rovnici ideálního plynu (2.1) na základě těchto výše zmíněných vlastností reálných plynů. Celkový výsledný tlak plynu, P , definují jako součet:

$$P = P_R + P_A, \quad (2.2)$$

kde P_R je tzv. repulzivní a P_A tzv. atraktivní složka tlaku. Základem repulzivního členu rovnice (2.2) je výraz původní rovnice ideálního plynu (2.1). Celkový objem plynu V však opravuje o objem konečné hodnoty, který zabírají jeho vlastní částice (částice ideálního plynu jsou z definice nekonečně malé). Atraktivní složka rovnic van der Waalsova typu souvisí s přitažlivými silami, které rostou s druhou mocninou molární koncentrace, resp. klesají se zápornou druhou mocninou objemu (V^{-2}) (Ganguly, 2008).

Rovnice van der Waalsova typu upravují oba členy rovnice (2.2), nejčastěji zavedením nových konstant. Mezi sebou se liší zejména modifikacemi druhého, atraktivního členu, P_A , o jeho teplotní či tlakovou závislost nebo závislost na tvaru molekul příslušného plynu.

2.2.1. Van der Waalsova rovnice

Zásadní změnou v teorii stavových rovnic neideálních plynů byla rovnice nizozemského vědce J. D. van der Waalse, kterou publikoval jako součást své disertační práce roku 1873:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (2.3)$$

kde a , b jsou konstanty, jež mají svůj fyzikální význam a jejich hodnota závisí na kritické teplotě a tlaku plynu (Fegley, 2013). Pro kritický bod fluidní fáze $[T_c, P_c]$ platí, že:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = 0, \quad (2.4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right) = 0. \quad (2.5)$$

Použitím rovnic (2.4) a (2.5) a první a druhé derivace rovnice (2.3) podle objemu, kde $T = T_c$ a $P = P_c$, získáme:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \quad (2.6)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c}. \quad (2.7)$$

Konstanta b se nazývá vyloučený objem a má fyzikální význam vlastního objemu všech částic plynu. Celkový objem, ve kterém se může částice pohybovat, je oproti ideálnímu plynu, menší o b (Anderson, 2005). Konstanta a souvisí s přitažlivými (kohezními) silami mezi částicemi. Druhý člen rovnice, a/V^2 , je vnitřní kohezní tlak částic a snižuje tlak plynu P (Ganguly, 2008).

Pro analytické řešení van der Waalsovy rovnice ji nejprve upravíme do kubického tvaru:

$$PV^3 - (bP + RT)V^2 - aV + ab = 0. \quad (2.8)$$

Jejím analytickým řešením jsou tři kořeny. Při teplotách nad kritickým bodem, $T > T_c$, existuje pouze jediný reálný kořen a dva komplexní kořeny. Za kritické teploty T_c existují tři reálné kořeny, které jsou si rovné. Pod teplotou kritického bodu $T < T_c$ má rovnice tři různé reálné kořeny. V teplotně tlakových podmínkách křivky varu, nejmenší kořen rovnice představuje

objem kapalné fáze, nejvyšší objem plynné fáze. Střední kořen představuje objem fyzikálně bezvýznamné metastabilní fáze (Anderson, 2005; Gottschalk, 2007).

Van der Waalsova rovnice dobře funguje za nízkých tlaků (desítky až stovky barů) pro většinu látek (neplatí pro vodu díky jejímu silně polárnímu charakteru). Při vyšších tlacích jsou však z ní vypočtené objemy v porovnání s experimentálními daty silně nadhodnocené (Gottschalk, 2007). Proto z ní byla odvozena řada dalších modifikací, upravujících především druhý, atraktivní člen rovnice (2.3), obsahující konstantu a .

2.2.2. Redlichova-Kwongova rovnice

Starší modifikace van der Waalsovy rovnice (2.3) podle Redlicha a Kwonga (1949) rozšiřuje její druhý člen o teplotní závislost konstanty a a zavádí nové konstanty a_{RK} a b_{RK} :

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a_{RK}}{T^{0,5}V(V + b_{RK})}. \quad (2.9)$$

S použitím nulovosti derivací v kritickém bodě (rovnice 2.4, 2.5) a rovnice (2.7) dostaneme pro konstanty a_{RK} a b_{RK} následující výrazy vyjadřující jejich hodnoty v závislosti na kritické teplotě a tlaku:

$$a_{RK} = 0,42748 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c}, \quad (2.10)$$

$$b_{RK} = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}. \quad (2.11)$$

Tato rovnice je čistě empirická a, ačkoli přinesla výrazné přiblížení se experimentálním výsledkům ve srovnání s van der Waalsovou rovnicí, s růstem tlaku se stává velmi nepřesnou. Pro řadu plynů se ukázalo použití kritické teploty a tlaku pro výpočet konstant a_{RK} , b_{RK} nepřesné. Proto také byla Redlichova-Kwongova rovnice (RK) opakovaně rozšířena, např. Soavem (1972), Pengem a Robinsonem (1976), Hollowayem (1977), Kerrickem a Jacobsem (1981), Halbachem a Chatterjeem (1982) nebo Hollandem a Powellem (1991, 1998).

2.2.3. Upravené Redlichovy-Kwongovy rovnice

Velká část rozšíření Redlichovy-Kwongovy (RK) rovnice spočívá v nahrazení původních konstant a_{RK} , b_{RK} složitějšími výrazy a_{MRK} , b_{MRK} , jež jsou funkcemi teploty a tlaku, a upravují formu atraktivního členu původní RK rovnice. Takové rovnice se v odborné literatuře obvykle označují jako upravené (modifikované) Redlichovy-Kwongovy rovnice, MRK (Anderson, 2005) a mají obecný tvar shodný s RK rovnici:

$$P = \frac{RT}{(V - b_{MRK})} - \frac{a_{MRK}}{T^{0,5}V(V + b_{MRK})}. \quad (2.12)$$

2.2.3.1. Soaveho rovnice

Z původní RK rovnice (2.9) a rovnice (2.10) vidíme, že teplotní závislost celého atraktivního členu Redlichovy-Kwongovy stavové rovnice je dána pouze $T^{0,5}$ v jejím jmenovateli. Soaveho rovnice z r. 1972 proto nahrazuje původní výraz $a_{RK}/T^{0,5}$ komplexnější a_{MRK} , přímo závislou na teplotě a tzv. acentrickém faktoru, ω , konceptem publikovaným Kennethem Pitzerem et al. r. 1955:

$$\omega = -\log\left(\frac{P}{P_c}\right)_{\frac{T}{T_c}=0,7} - 1. \quad (2.13)$$

Pro Soaveho rovnici platí:

$$a_{MRK} = a_c \cdot \alpha(T, \omega), \quad (2.14)$$

$$\alpha = \left[1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - T_r^{0,5})\right]^2, \quad (2.15)$$

$$b_{MRK} = b_c, \quad (2.16)$$

kde a_c a b_c jsou podobně jako a_{RK} , b_{RK} konstanty vypočtené pro teplotně tlakové podmínky kritického bodu a T_r je tzv. redukovaná teplota, definovaná jako podíl aktuální teploty a teploty kritické: $T_r = T / T_c$. Acentrický faktor ω je empirickou konstantou a popisuje mírou kulovitosti, resp. odchylky od kulového tvaru molekul studovaného plynu. Soaveho stavová rovnice má tvar:

$$P = \frac{RT}{(V - b_c)} - \frac{a_c \cdot \alpha}{V(V + b_c)}. \quad (2.17)$$

Zavedením těchto modifikací bylo dosaženo výrazného zpřesnění výpočtů tlaku par podél rovnovážné L-V křivky ve srovnání s původní RK rovnicí (2.9) (Soave, 1972). Problémem Soaveho MRK jsou však neuspokojivé, nadhodnocené výsledky, které rovnice poskytuje při výpočtech hustot kapalných fází (Peng a Robinson, 1976).

2.2.3.2. Pengova-Robinsonova rovnice

Pengova-Robinsonova rovnice byla původně navržena pro uhlovodíky a myšlenkově navazuje na Soaveho MRK z r. 1972. I ona zavádí a_{MRK} jako funkci teploty T a acentrického faktoru ω , mění však výrazně i celý atraktivní člen rovnice. Cílem jejích autorů bylo především přinést přesnější výsledky výpočtů hustot kapalných fází (Peng a Robinson, 1976). Platí:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a_{PR}}{V(V + b) + b(V - b)}, \quad (2.18)$$

kde

$$a_{PR} = a(T_c) \cdot \alpha(T, \omega), \quad (2.19)$$

$$\alpha = \left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2, \quad (2.20)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2. \quad (2.21)$$

2.2.3.3. Halbachova-Chatterjeeova rovnice

Tato rovnice zachovává tvar původní Redlichovy-Kwongovy rovnice (2.9) a pouze nahrazuje oba původní parametry a_{RK} a b_{RK} , novými a_{HC} , b_{HC} :

$$a_{HC} = 1,616 \cdot 10^8 - 4,989 \cdot 10^4 T - 7,358 \cdot 10^9 T^{-1}, \quad (2.22)$$

$$b_{HC} = \frac{1 + 3,4505 \cdot 10^{-4} P + 3,898 \cdot 10^{-9} P^2 - 2,7756 \cdot 10^{-15} P^3}{6,3944 \cdot 10^{-2} + 2,3776 \cdot 10^{-5} P + 4,5717 \cdot 10^{-10} P^2}. \quad (2.23)$$

Ty jsou na rozdíl od předchozí Pengovy-Robinsonovy rovnice odvozeny čistě empiricky, metodou nejmenších čtverců z publikovaných P - V - T dat pro vodu, aby byla nová rovnice schopna poskytovat relevantní výsledky v širokém rozsahu teplotně tlakových podmínek geologických procesů (Halbach a Chatterjee, 1982). Zavedením b jako funkce tlaku se podařilo posunout rozsah rovnice až do 200 kbar a 1000 °C. Rovnice byla později několikrát upravena, např. Grevelem a Chatterjeem (1992).

2.2.4. Kompenzované Redlichovy-Kwongovy rovnice

Redlichova-Kwongova rovnice spolu s řadou starších, výše zmíněných MRK výrazně nadhodnocuje vypočtené hustoty fluidní fáze za vysokých tlaků. Halbach a Chatterjee (1982) tento problém částečně vyřešili pomocí parametru b . Pro výpočet Gibbsovy volné energie látky, resp. fugacity, je za daného tlaku však třeba analyticky integrovat metodou *per partes* člen PdV . Pokud je v takové případě parametr b komplikovanou funkcí tlaku, není tato integrace možná. Holland a Powell proto vytvořili zcela nový typ MRK, tzv. kompenzovanou Redlichovu-Kwongovu rovnici (CORK), která ponechává parametr b jako konstantu a zároveň kompenzuje odchylky objemů vypočtených z MRK od skutečných objemů z experimentálních dat vody (Holland a Powell, 1991). Kompenzované Redlich-Kwongovy rovnice (CORK91, CORK98) využívají tvar původní RK rovnice, rovnice (2.12), ke kterému přidávají nový člen, V_{VIR} , opravující původní objem vypočtený z MRK, V_{MRK} , pomocí dvou koeficientů c a d . Tato oprava o člen V_{VIR} se použije u tlaků vyšších než P_0 (Holland a Powell, 1991).

Budiž tlak P vyšší než P_0 , tj. tlak, při kterém se V_{MRK} začne významně odchylovat od skutečných objemů a budiž V_{CORK} výsledný objem vypočtený z CORK. Potom platí:

$$V_{\text{CORK}} = V_{\text{MRK}} + V_{\text{VIR}}, \quad (2.24)$$

$$V_{\text{VIR}} = c\sqrt{(P - P_0)} + d(P - P_0), \quad (2.25)$$

kde:

$$c = c_0 + c_1 T, \quad (2.26)$$

$$d = d_0 + d_1 T, \quad (2.27)$$

kde V_{VIR} je viriální člen rovnice a c , d jsou jeho viriální koeficienty. Pro čistou vodu v rozmezí teplot 100 – 1400 °C a tlaků 0 – 50 kbar je $P_0 = 2$ kbar a $b = 1,465$ kJ kbar⁻¹.

Druhým problémem, který se CORK snaží vyřešit, je použití rovnice v subkritické oblasti, podél saturační L-V křivky tak, aby z ní bylo lze vypočítat objem kapalně i plynné fáze do teploty 100 °C. Pro H₂O Holland a Powell (1991) nahradili původní parametr a_{MRK} třemi novými koeficienty, z nichž každý se užívá v jiném teplotně tlakovém rozmezí, které má význam pole ve fázovém diagramu vody (vodní pára, kapalina, superkritická fluidní fáze). Zavádí konstantu a_{gas} , která slouží k výpočtu objemu plynné fáze v subkritické oblasti, a dvě konstanty a , jednu pro výpočet objemu kapalně fáze v subkritické oblasti (a_{I}), druhou pro výpočet objemu v superkritické oblasti (a_{II}). Označení a_{I} , a_{II} není obsaženo v původní literatuře a bylo zavedeno pouze pro účely této práce.

Výpočet objemu je v subkritické oblasti řízen pomocnou rovnicí definující hranici použití jednotlivých parametrů:

$$P_{\text{sat}} = -13,627 \cdot 10^{-3} + 7,29395 \cdot 10^{-7} T^2 - 2,34622 \cdot 10^{-9} T^3 + 4,83607 \cdot 10^{-15} T^5, \quad (2.28)$$

kde P_{sat} je tlak nasycených par v barech a T je teplota v Kelvinech. Tato rovnice (2.28) je platná až do teploty 695 K, kde CORK předpokládá kritickou teplotu vody.

Při teplotách menších než 673 K, pro $P > P_{\text{sat}}$ se voda vyskytuje jako kapalná fáze a platí:

$$a_{\text{I}} = a_0 + a_1(673 - T) + a_2(673 - T)^2 + a_3(673 - T)^3. \quad (2.29)$$

Pro $P < P_{\text{sat}}$, kde existuje voda jako vodní pára, platí:

$$a_{\text{gas}} = a_0 + a_7(673 - T) + a_8(673 - T)^2 + a_9(673 - T)^3. \quad (2.30)$$

Při výpočtu autoři používají teplotní hranici 673 K, tedy teplotu ležící pod kritickým bodem, podle rovnice (2.28) a také pod experimentálně určenou kritickou teplotou. Při této teplotě je a_{I} rovno a_{gas} , tj. hustota plynné a kapalně fáze je stejná.

V superkritické oblasti, při teplotách větších než 673 K:

$$a_{\text{II}} = a_0 + a_4(T - 673) + a_5(T - 673)^2 + a_6(T - 673)^3. \quad (2.31)$$

Tato kompenzovaná rovnice (zkr. CORK91) je platná pro teploty do 1400 °C a tlaku 50 kbar (Holland a Powell, 1991). Později, v r. 1998, byla rovnice stejnými autory upravena tak, aby

poskytovala objemy až do tlaku 120 kbar (zkr. CORK98). Změněn byl pouze viriální člen rovnice (2.24) tak, že:

$$V_{\text{vir}} = A(P - P_0) + B(P - P_0)^{0,5} + C(P - P_0)^{0,25}, \quad (2.32)$$

kde $A = 1,9853 \cdot 10^{-3}$, $B = -8,9090 \cdot 10^{-2}$, $C = 8,0331 \cdot 10^{-2}$ (Holland a Powell, 1998), V_{CORK} je molární objem v mol cm^{-3} , tlak P v barech. Rovnice CORK98 (Holland a Powell, 1998) byla hlavní stavovou rovnicí vody a CO_2 pro petrologické účely (fázové rovnováhy) až do roku 2011.

2.3. Potenciálové rovnice

Zcela odlišným přístupem, jak odvodit stavovou rovnici, je uvažovat přímo Helmholtzovu energii dané fluidní fáze na základě předpokládané formy mezičásticových interakčních potenciálů (Gottschalk, 2007) a vypočítat molární objem resp. hustotu pomocí termodynamických vztahů na základě Helmholtzovy energie. Helmholtzovu energii fluidní fáze, A , lze vyšetřit jako součet Helmholtzovy energie ideálního plynu, A_{id} , a příspěvku vycházejícího z nenulových interakčních energií mezi částicemi reálného plynu označovaného jako reziduální, A_{res} (Gottschalk, 2007):

$$A = A_{\text{id}} + A_{\text{res}}. \quad (2.33)$$

Interakční energie je možné modelovat pomocí předpokládané formy mezičásticových interakčních potenciálů, které určují interakční energii dvojice částic v závislosti na jejich vzdálenosti. Nejjednodušší formou interakčního potenciálu je tzv. potenciál pro tuhé koule, Γ_{HS} , např. Gottschalk, 2007. Tento potenciál modeluje částice jako tuhé koule a předpokládá jejich nekonečně silné odpuzování při vzdálenosti menší než tzv. kolizní poloměr, σ , a absenci silového působení při vzdálenosti částic větší než tento poloměr:

$$\Gamma_{\text{HS}} = \begin{cases} \infty & \text{pro } r \leq \sigma \\ 0 & \text{pro } r > \sigma \end{cases}. \quad (2.34)$$

Realističtější funkční formy uvažují interakční energii mezi dvojicí částic jako součet dvou odlišných mocnin vzdálenosti pro vyjádření přitažlivého a odpudivého působení mezi částicemi, např. Lennard-Jonesův potenciál, Γ_{LJ} (Atkins a De Paula, 2002):

$$\Gamma_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.35)$$

Matematickou sumací interakčních energií vyplývajících z potenciálových funkcí přes všechny částice ve vyšetřovaném objemu fluidní fáze lze odvodit příspěvek k Helmholtzově energii. V reálných kapalinách se na interakční energii částic kromě energie definované interakčním potenciálem podílejí také příspěvky interakcí dipólů, indukovaných dipólů, příp. kvadrupólů (Gottschalk, 2007).

Mezi stavové rovnice založené na potenciálech mezičásticového působení patří např. rovnice Duana et al. (1995, 2006), Jianga a Pitzera (1996) a Churakova a Gottschalka (2003a, b).

2.3.1. Rovnice Churakovova-Gottschalkova

Churakov a Gottschalk (2003a, b) rozvíjejí člen A_{res} v rovnici (2.34) do tvaru:

$$A_{\text{res}} = A_{LJ} + A_1^{\text{dip-dip}} + A_2^{\text{dip-dip}} + A_3^{\text{dip-dip}} + A_1^{\text{ind-dip}}. \quad (2.36)$$

Člen A_{LJ} v rovnici (2.37) je příspěvek k Helmholtzově energii fluidní fáze vyplývající z interakce částic fluidní fáze Lennard-Jonesovým potenciálem, odvozená na základě perturbačního rozvoje metodou Weekse et al. (1971) a Andersena et al. (1972) (Churakov a Gottschalk, 2003a, b). Další členy v rovnici (2.37) představují tři příspěvky interakcí dipólů vycházející z perturbačního rozvoje ($A_1^{\text{dip-dip}}$, $A_2^{\text{dip-dip}}$, $A_3^{\text{dip-dip}}$) a první člen perturbačního rozvoje interakcí dipólů a indukovaných dipólů ($A_1^{\text{ind-dip}}$). V jednosložkové fluidní fázi platí pro tyto příspěvky (Churakov a Gottschalk, 2003a, b):

$$A_1^{\text{dip-dip}} = 0, \quad (2.37)$$

$$A_2^{\text{dip-dip}} = -\frac{2\pi N_A^2 \rho}{3kT} \frac{\mu^4}{\sigma^3} J, \quad (2.38)$$

$$A_3^{\text{dip-dip}} = \frac{32\pi^3 N_A^3 \rho^2}{135(kT)^2} \left(\frac{14\pi}{5} \right)^{0,5} \frac{\mu^6}{\sigma^3} K, \quad (2.39)$$

$$A_1^{\text{ind-dip}} = -4\pi N_A^2 \rho \frac{\alpha \mu^2}{\sigma^3} J, \quad (2.40)$$

kde N_A je Avogadrova konstanta, K , J jsou integrály přes dvojné a trojné distribuční funkce výchozí Lennardovy-Jonesovy fluidní fáze, σ je parametr Lennardova-Jonesova potenciálu, α je polarizovatelnost molekuly, μ je dipólový moment, ρ je hustota fluidní fáze (v g cm⁻³), T je teplota v Kelvinech.

Podle autorů tato stavová rovnice reprodukuje hustotní vlastnosti vody do teploty 1273 K a tlaku 25 kbar, nicméně její přesnost je omezená v okolí kritického bodu vody. Výhoda této rovnice je především v její stabilitě, nikoliv v přesnosti.

2.4. Viriální rovnice

Viriální stavové rovnice vyjadřují objem látky jako funkci teploty a tlaku pomocí mocninných řad, které co nejlépe vystihují průběh experimentálních dat v teplotně tlakovém prostoru. Definujeme tzv. faktor stlačitelnosti, z :

$$z = \frac{PV}{RT}. \quad (2.41)$$

Z rovnice ideálního plynu (2.1) vyplývá, že pro ideální plyn je faktor stlačitelnosti rovný jedné. Pro reálné plyny vyjadřuje z míru odchýlení se od ideálního chování a platí, že z je funkcí tlaku. Objemové vlastnosti reálného plynu lze potom vyjádřit pomocí jeho viriální rozvoje:

$$z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots, \quad (2.42)$$

popř. pomocí viriálního rozvoje tlaku:

$$z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots, \quad (2.43)$$

kde

$$B' = \frac{B}{RT}, \quad (2.44a)$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}, \quad (2.44b)$$

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}, \quad (2.44c)$$

kde B , C , D , B' , C' , D' jsou viriální koeficienty rovnice, jež mají význam příspěvků silového působení mezi molekulami tak, že B je příspěvek interakce dvojice, C trojice a D čtveřice molekul ve stejném čase, podobně i případné další parametry rovnice (Anderson, 2005).

Rovnice 2.42, 2.43 nejsou vhodné pro výpočty v geologicky zajímavých teplotně tlakových podmínkách, selhávají zejména s růstem tlaku. Zároveň platí, že pro $P \rightarrow 0$ by měly přecházet do rovnice ideálního plynu.

2.4.1. Saxenova-Feiova rovnice

Saxena a Fei (1987) se pokusili výše zmíněný problém vyřešit tak, že nahradili první, jednotkový člen rovnice (2.43), teplotně závislým členem A a odvodili nové koeficienty B' , C' , D' jako funkce tlaku, s různým předpisem ve třech definovaných intervalech tlaků (< 1 kbar; $1 - 10$ kbar; > 10 kbar).

2.4.2. Belonoshkova-Saxenova rovnice

Belonoshko a Saxena (1991, 1992) vytvořili pomocí simulací vycházejících z molekulové dynamiky a dostupných experimentálních dat sérii rovnic pro několik geologicky významných specií (H_2O , CO_2 , CH_4 , CO , O_2 , H_2) s obecným vzorcem:

$$P = \frac{a}{V} + \frac{b}{V^2} + \frac{c}{V^m}, \quad (2.45)$$

$$a = \left(a_1 + a_2 \frac{T}{1000} \right) \cdot 10^4, \quad (2.46a)$$

$$b = \left(b_1 + b_2 \frac{T}{1000} \right) \cdot 10^6, \quad (2.46b)$$

$$c = \left(c_1 + c_2 \frac{T}{1000} \right) \cdot 10^9, \quad (2.46c)$$

kde $a_1, a_2, b_1, b_2, c_1, c_2$ jsou konstanty. Tyto rovnice posunuly rozsah výpočtů objemů těchto specií až do tlaku 1000 kbar a teploty 3727 °C, spodní hranice platnosti je určena teplotou 427 °C a tlakem 5 kbar.

Pro čistou vodu je $m = 4,586$ a platí:

$$a = 14,0203 + 5 - 41,2336T, \quad (2.47a)$$

$$b = -77,2779 + 6 + 67,0124 + 3T, \quad (2.47b)$$

$$c = 65,2012 + 9 - 4,5580 + 6T, \quad (2.47c)$$

kde T je teplota v Kelvinech.

2.4.3. Duanovy a Duanovy-Zhangovy rovnice

Jedná o sérii viriálních rovnic (Duan et al, 1992a,c; Zhang a Duan, 2005; Duan a Zhang, 2006), opírajících se o Leeovu-Keslerovu metodu výpočtu tlaku nasycených par jako funkce kritické teploty tlaku a acentrického faktoru. S výjimkou Zhangovy-Duanovy rovnice (2005) jsou tyto rovnice použitelné kromě čisté vody i pro další látky nebo sloučeniny, jako např. CO₂, CH₄, H₂S, H₂, N₂ aj., a existuje rovněž řada rozšíření těchto rovnic pro směsné fluidní fáze (např. Duan et al, 1992b, 1996; Duan a Zhang, 2006).

2.4.3.1. Duanova rovnice

Duanova rovnice (Duan et al., 1992a) má tvar:

$$z = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^4} + \frac{E}{V_r^5} + \frac{F}{V_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \cdot e^{\left(-\frac{\gamma}{V_r^2} \right)}, \quad (2.48)$$

kde:

$$B = a_1 + \frac{a_2}{T_r^2} + \frac{a_3}{T_r^3}, \quad (2.49a)$$

$$C = a_4 + \frac{a_5}{T_r^2} + \frac{a_6}{T_r^3}, \quad (2.49b)$$

$$D = a_7 + \frac{a_8}{T_r^2} + \frac{a_9}{T_r^3}, \quad (2.49c)$$

$$E = a_{10} + \frac{a_{11}}{T_r^2} + \frac{a_{12}}{T_r^3}, \quad (2.49d)$$

$$F = \frac{\alpha}{T_r^3}, \quad (2.49e)$$

$$V_r = \frac{V}{V_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}, \quad (2.49f)$$

kde a_1 až a_{12} , α , β , γ jsou konstanty, T_r je redukovaná teplota, V_r redukovaný objem. Je určena pro H_2O , CH_4 a CO_2 a je platná v rozsahu $0 - 1000$ °C a $0 - 8$ kbar (Duan et al., 1992a).

2.4.3.2. Zhangova-Duanova rovnice

Zhangova-Duanova rovnice (2005) využívá tvaru starší Duanovy rovnice (2.49), liší se od ní pouze v posledním členu tak, že:

$$z = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^4} + \frac{E}{V_r^5} + \left(\frac{F}{V_r^2} + \frac{G}{V_r^4} \right) e^{\left(-\frac{\gamma}{V_r^2} \right)}, \quad (2.50)$$

kde:

$$F = \frac{a_{13}}{T_r}, \quad (2.51a)$$

$$G = a_{14} \cdot T_r. \quad (2.51b)$$

Ostatní členy B , C , D , E mají stejný předpis jako výše (rovnice 2.49). Odvození nových parametrů γ a a_1 až a_{14} i výsledného tvaru rovnice (2.50) bylo dosaženo na základě nových molekulárních simulací a experimentálních dat. Zhangova-Duanova rovnice je určena výhradně pro čistou vodu a podle jejích autorů vede oproti předchozím modelům (Duan et al., 1992a,c, 1996) k přesnějším výsledkům objemu kapalně fáze a umožňuje její použití až do teplot 2000 K a tlaků 200 – 300 kbar (Zhang a Duan, 2005).

2.4.3.3. Duanova-Zhangova rovnice

Stejnou strategii jako v předchozí práci (Zhang a Duan, 2005) zvolili Duan a Zhang i v této rovnici (Duan a Zhang, 2006): kombinací osvědčeného tvaru dříve publikované rovnice a rekalibrací jejích parametrů na základě molekulárních simulací a nových experimentálních dat. Na rozdíl od Zhangovy-Duanovy rovnice (2005) je však Duanova-Zhangova rovnice zcela shodná s rovnicí (2.48), včetně jejích předpisů pro B , C , D , E , F (2.49), a je použitelná do teploty 2573 K a tlaku 100 kbar. Nově kalibrované konstanty a_1 - a_{12} , α , β , γ mají za konstantní teploty vždy dvě hodnoty v závislosti na velikosti tlaku: pro $P < 2$ kbar a $P > 2$ kbar. Rovnice je určena pro soustavu CO₂- H₂O, a to jak pro koncové členy, tak i pro jejich směsi (Duan a Zhang, 2006).

2.5. Empirické rovnice

Předchozí typy stavových rovnic se opíraly především o fyzikální zákonitosti, týkající se velikosti a tvaru molekul, včetně jejich vzájemného silového působení. Empirické stavové rovnice oproti tomu vystihují chování reálných fází tak, že se jejich předpis snaží co nejlépe sledovat průběh experimentálních dat v studovaném teplotně tlakovém prostoru. Za tímto účelem jsou obvykle používány polynomiální nebo mocninné rozvoje, kde jednotlivé členy nemusejí mít přímý fyzikální význam. Empirické rovnice obvykle využívají několik přístupů: (i) vycházejí ze zákona ideálního plynu rozvinutého o doplňující členy umožňujícího věrohodné chování při tlaku blízkém nule; (ii) používají redukované proměnné (např. redukce součinem univerzální plynové konstanty s teplotou); (iii) využívají redukci kritickou teplotou a tlakem pro věrohodný popis divergence vlastností fluida v okolí kritického bodu.

2.5.1. Pitzerova-Sternerova rovnice

Rovnice byla odvozena pro vodu a oxid uhličitý a je platná spojitě ze subkritických teplot až do 2000 K a tlaků od 0 do 100 kbar. Pitzer a Sterner (1994) nejprve vyjádřili hustotu, ρ , pomocí reziduální Helmholtzovy energie, A_{res} (2.33):

$$\frac{A_{\text{res}}}{nRT} = c_1\rho + \left[\frac{1}{c_2 + c_3\rho + c_4\rho^2 + c_5\rho^3 + c_6\rho^4} - \frac{1}{c_2} \right] - \frac{c_7}{c_8} [e^{-c_8\rho} - 1] - \frac{c_9}{c_{10}} [e^{-c_{10}\rho} - 1], \quad (2.52)$$

kde c_1 až c_{10} jsou konstanty. Velikost příspěvku k výsledné hustotě strmě klesá od prvního členu pravé strany rovnice k poslednímu. Parciální derivací rovnice (2.52) podle objemu získali:

$$\frac{P}{RT} = \rho + c_1\rho^2 + \rho^2 \left[\frac{c_3 + 2c_4\rho + 3c_5\rho^2 + 4c_6\rho^3}{(c_2 + c_3\rho + c_4\rho^2 + c_5\rho^3 + c_6\rho^4)^2} \right] - c_7\rho^2 e^{-c_8\rho} + c_9\rho^2 e^{-c_{10}\rho}, \quad (2.53)$$

kde pro každé $i = \{1, 2, \dots, 10\}$ je c_i definováno následujícím polynomem teploty:

$$c_i = c_{i,1}T^{-4} + c_{i,2}T^{-2} + c_{i,3}T^{-1} + c_{i,4} + c_{i,5}T + c_{i,6}T^2. \quad (2.54)$$

To znamená, že rovnice 2.53 má celkem 60 parametrů, z nichž více než polovina je blízká nebo rovná nule – pro vodu i pro CO₂ (Pitzer a Sterner, 1994). Výhodou Pitzerovy-Sternery rovnice je bezesporu šíře a spojitost teplotně-tlakového prostoru, pro který je navržena. Na rozdíl od jiných ji totiž lze spojitě derivovat a integrovat v daných PT podmínkách pro výpočet jiných termodynamických veličin, aniž by bylo třeba se vyhýbat jednotlivým rozmezím teplot a tlaků (Patiño Douce, 2011).

2.5.2 Sakaneho rovnice

Sakaneho rovnice je určena pro výpočet PVT vlastností vody a má tvar shodný s Pitzerovou-Sternery rovnicí (2.53). Liší se od ní pouze v hodnotách parametrů c_i a v podstatně širším rozsahu teplotně tlakových podmínek, ve kterých ji lze používat: 400 – 5000 K, 0 – 800 kbar. Sakane et al. (2001) použili metodu perturbace volné energie pro výpočet Gibbsových energií ve dvou zvolených bodech v PT prostoru s nedostatkem experimentálních dat. V teplotně tlakových podmínkách, kde chybí přesná experimentální data, bývají výpočty objemových vlastností ze stavových rovnic kvůli extrapolaci nejméně přesné. Nově získané hydratační energie použili k ověření již publikovaných stavových rovnic (např. Belonoshkovy-Saxenovy, Pitzerovy-Sternery a IAPWS) a v kombinaci s dostupnými experimentálními daty pak k následnému odvození nových parametrů Pitzerovy-Sternery rovnice (2.53) (Sakane et al., 2001).

2.5.3. Rovnice IAPWS

Mezinárodní asociace pro vlastnosti vody a vodní páry (International Association for the Properties of Water and Steam – IAPWS) dala vzniknout řadě empirických stavových rovnic pro výpočet termodynamických vlastností vody, které jsou mimo jiné základem některých významných vědeckých a inženýrských softwarových programů a produktů, jako *SUPCRT* a *STEAM* (Haar et al., 1984; Saul a Wagner, 1989; Hill, 1990; Wagner a Pruss, 2002). V současnosti IAPWS doporučuje pro vědecké účely používat revidované znění rovnice IAPWS-95 (Wagner a Pruss, 2002), jež slouží jako mezinárodní standard pro popis vody a jejího stavového chování.

2.5.3.1. Wagnerova-Prussova rovnice (IAPWS-95)

Rovnici poprvé publikovali Wagner a Pruss v r. 1995 a byla později přijata IAPWS jako IAPWS-95. Je určena pro čistou vodu a je platná souvisle v celé oblasti od křivky tavení a teploty 251,165 K až do 1273 K a tlaku 10 kbar. Termodynamické vlastnosti vody jsou vyšetřovány pomocí Helmholtzovy energie, A , jež na rozdíl od Gibbsovy energie umožňuje v subkritické oblasti vyhodnocení vlastností plynné i kapalně fáze.

Budiž celková Helmholtzova energie A vyjádřena jako součet ideálního a reziduálního příspěvku Helmholtzovy energie (2.33) a budiž převedena do tvaru bezrozměrné redukované funkce ϕ :

$$\phi(\delta, \tau) = \frac{A}{RT}, \quad (2.55)$$

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_c}, \quad \tau = \frac{T_c}{T}, \quad (2.56)$$

kde δ je redukovaná hustota a τ je převrácená redukovaná teplota. Potom platí:

$$\phi(\delta, \tau) = \phi^0(\delta, \tau) + \phi^{\text{res}}(\delta, \tau), \quad (2.57)$$

$$\phi^0 = \ln \delta + n_1^0 + n_2^0 \tau + n_3^0 \ln \tau + \sum_{i=4}^8 n_i^0 \ln [1 - e^{-\gamma_i^0 \tau}], \quad (2.58)$$

kde n_i, γ_i jsou konstanty. Rovnice ideálního příspěvku ϕ^0 (2.58) byla autory převzata z rovnice pro izobarickou tepelnou kapacitu ideálního plynu podle Coopera (1982). Reziduální

příspěvek ϕ^{res} rovnice (2.57) byl odvozen čistě empiricky z experimentálních dat pomocí lineární i nelineární metody nejmenších čtverců. Platí:

$$\phi^{\text{res}} = \sum_{i=1}^7 n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=8}^{51} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{c_i}} + \sum_{i=52}^{54} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\alpha_i (\delta - \varepsilon_i)^2} + \sum_{i=55}^{56} n_i \Delta^{b_i} \delta \psi, \quad (2.59)$$

$$\Delta = \theta^2 + B_i \left[(\delta - 1)^2 \right]^{a_i}, \quad (2.60a)$$

$$\theta = (1 - \tau) + A_i \left[(\delta - 1)^2 \right]^{\frac{1}{2\beta_i}}, \quad (2.60b)$$

$$\psi = e^{-C_i (\delta - 1)^2 - D_i (\tau - 1)^2}, \quad (2.60c)$$

kde pro $i = \{1, \dots, 56\}$ jsou všechny $c_i, d_i, t_i, n_i, \alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \varepsilon_i, C_i, D_i, A_i$ koeficienty rovnice (2.59).

Molární hustotu, resp. objem vody lze vypočítat pomocí Newtonovy iterační metody a následující rovnice:

$$P = \rho RT \left[1 + \delta \left(\frac{\partial \phi^{\text{res}}}{\partial \delta} \right)_{\tau} \right]. \quad (2.61)$$

Parametry rovnice IAPWS-95 byly od r. 1995 mnohokrát rekalibrovány, tvar rovnic (2.57), (2.58) a (2.59) je však s původním zněním shodný. Úpravy se dotýkají např. hodnot koeficientů n_1^0, n_2^0 , odhadů rychlosti zvuku, tepelné kapacity a entalpie a doporučení ohledně extrapolace rovnice do podmínek mimo rozsah její platnosti (Wagner a Pruss, 2002).

2.5.3.2. Maova rovnice

Maova rovnice je rozšířením IAPWS-95, resp. jejího reziduálního příspěvku, ϕ^{res} , do teplot 4273K a tlaků 200 kbar. Zcela přebírá tvar rovnice jako IAPWS (2.62) a původní parametry rovnice (2.59) n_i pro $i = \{1, \dots, 9\}$ nahrazuje novými, které byly odvozeny metodou nelineární regrese z dostupných objemových dat za $T > 1273$ K a $P > 10$ kbar (Mao et al., 2011). Tato rovnice je určena k výpočtům objemových vlastností vody za především za vysokých tlaků.

2.5.4. Brodholtova-Woodova rovnice

Brodholt a Wood (1993) vytvořili na základě simulací vycházejících z molekulové dynamiky stavovou rovnici vody, platnou až do teploty 2500 K a v rozmezí tlaků 10 až 350 kbar. Platí:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} + \frac{c}{V} + \frac{d}{V^2} + \frac{e}{V^3} + \frac{f}{V^4}, \quad (2.62)$$

kde

$$a = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^{-2}, \quad (2.63a)$$

$$b = b_0 + b_1V < 0. \quad (2.63b)$$

Tato rovnice svým tvarem připomíná upravené Redlichovy-Kwongovy a viriální stavové rovnice. Protože z rovnice (2.63b) vyplývá, že člen b nemůže nabývat kladných hodnot. Nelze ho tudíž považovat za tzv. vyloučený objem, resp. mu přisoudit nějaký fyzikální význam. Brodholtova-Woodova rovnice byla odvozena jako empirický fit výsledků molekulárních simulací, a proto ji řadíme mezi empirické stavové rovnice s viriálními členy (Brodholt a Wood, 1993).

2.6. Platnost stavových rovnic vody v teplotně tlakovém prostoru

Teplotně tlakový rozsah platnosti všech stavových rovnic vody (tab. 2.1) závisí na: (i) jejich funkční formě a tvaru; (ii) fázovém chování vody (obr. 1.1); (iii) rozsahu, množství a přesnosti použitých experimentálních dat ke kalibraci; (iv) možnostech extrapolace daného typu rovnice do oblastí s malým počtem experimentálních měření; (v) citlivosti rovnice v okolí kritického bodu a podél křivky varu vody.

Na obrázcích (2.1a,b) je graficky znázorněna platnost stavových rovnic v teplotním (obr. 2.1a) a tlakovém (obr. 2.1b) prostoru, deklarovaná jejich autory. Spodní hranice platnosti většiny stavových rovnic vody se nachází v subkritické oblasti, při tlaku 1 bar a teplotách do 130 °C. Výjimkou je Belonoshkova-Saxenova rovnice (1991), jejíž minimální teplota i tlak leží nad kritickým bodem vody, a je tedy platná pouze v nadkritické oblasti. Vyšší minimální tlak, 10 kbar, má také Maova rovnice (Mao et al., 2011).

Tab. 2.1. Rozsah platnosti stavových rovnic uváděný jejich autory.

Stavová rovnice	T_{\min} [°C]	T_{\max} [°C]	P_{\min} [kbar]	P_{\max} [kbar]
HC82	100	1000	0	200
BS91	427	3727	5	1000
BW93	0	2227	10	350
CORK91	100	1400	0	50
CORK98	100	1400	0	120
D92	0	1000	0	8
PS94	0	2000	0	100
S01	127	4727	0	800
CG03	0	1000	0	25
ZD05	0	1727	1	300
DZ06	400	2300	0	100
M11	0	4000	10	200
IAPWS-95	-22	1000	2	10

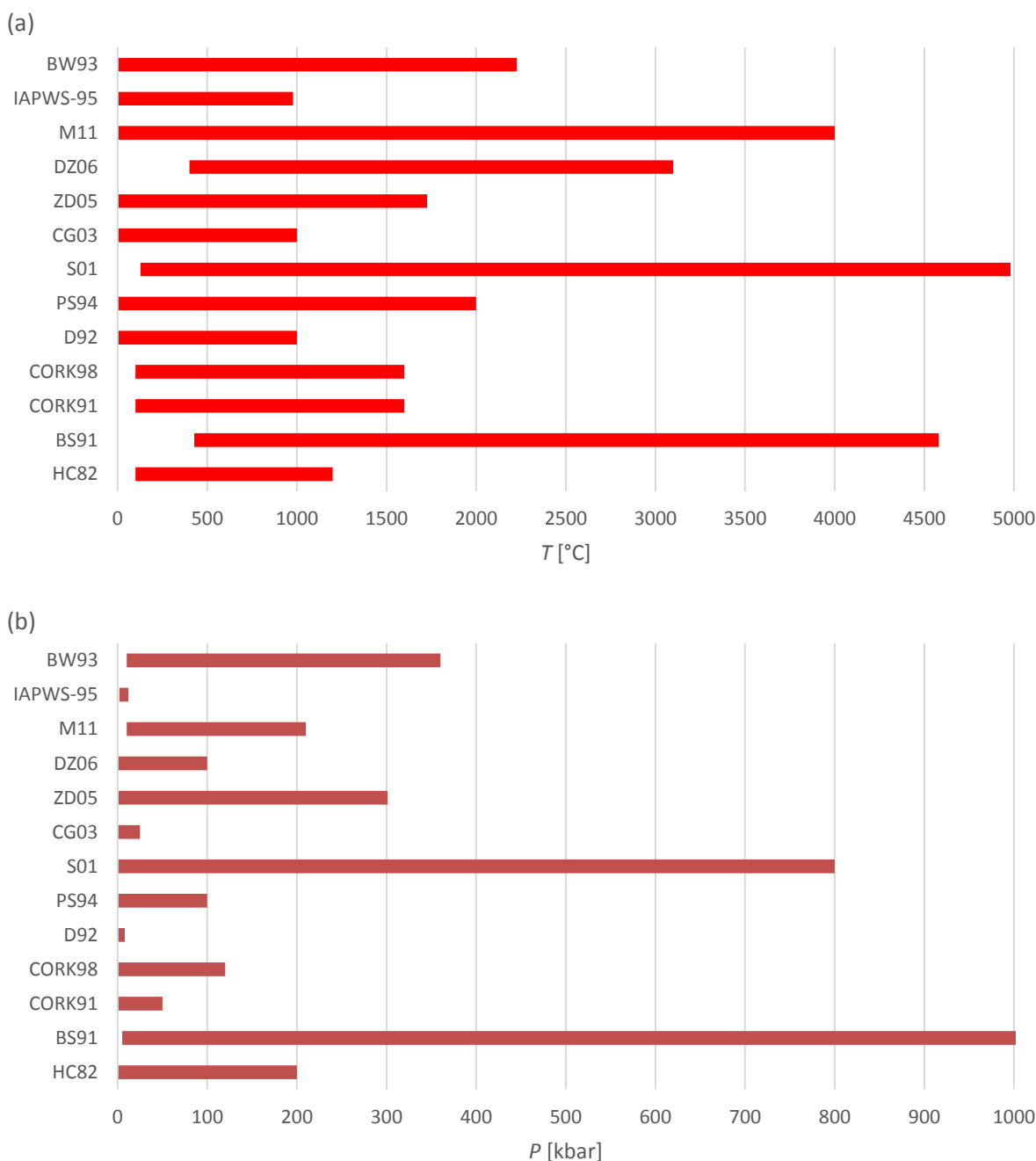
Zkratky: IAPWS-95 (Wagner a Pruss, 2002); M11 (Mao et al., 2011); DZ06 (Duan a Zhang, 2006); ZD05 (Zhang a Duan, 2005); CG03 (Churakov a Gottschalk, 2003); S01 (Sakane et al., 2001); PS94 (Pitzer a Sterner, 1994); D92 (Duan et al., 1992); CORK98 (Holland a Powel, 1998); CORK91 (Holland a Powell, 1991); BS91 (Belonoshko a Saxena, 1991); HC82 (Halbach a Chatterjee, 1982).

Všechny rovnice mají platnost alespoň do 1000 °C, tedy pokrývají teploty většiny hydrotermálních, metamorfních a větší části magmatických procesů. Při extrémních teplotách, vyšších než 2000 °C, jsou uváděny jako platné pouze Duanova-Zhangova (< 2300 °C), Belonoshkova-Saxenova rovnice (< 3727 °C), Maova (< 4000 °C) a Sakaneho (< 4727 °C). Těchto podmínek bylo u všech čtyřech rovnic dosaženo pomocí simulací vycházejících z molekulové dynamiky. Je důležité, že Maova rovnice je rozšířením IAPWS-95 a Sakaneho rozšířením Pitzerovy-Sternery rovnice právě do oblastí extrémních PT podmínek (kap. 2.5.2, 2.5.3.2.).

Tlakový rozsah platnosti vybraných stavových rovnic se výrazně liší, od osmi (IAPWS-95, Duanova) až po téměř po tisíc kilobarů (Belonoshkova-Saxenova). Menší rozsahy platnosti mají Churakova-Gottschalkova (0-25 kbar) a CORK91 rovnice (0-50 kbar). Většinu rovnic lze podle autorů použít až do tlaků mezi 100 a 200 kbar. Nad 200 kbar jsou platné jen tři rovnice: Zhangova-Duanova (< 300 kbar), Sakaneho (< 800 kbar) a Belonoshkova-Saxenova (< 1000 kbar).

Autoři všech vybraných stavových rovnic vody, platných v jejím kritickém bodě, přiznávají nepřesnosti výsledných objemů, popř. termodynamických vlastností, produkovaných těmito rovnicemi v kritickém bodě a jeho okolí, bez ohledu na jejich tvar a funkční formu. Některé

rovnice (Halbachova-Chatterjeeova, Duanova, Churakova-Gottschalkova, Zhangova-Duanova) navíc selhávají i v okolí rovnovážné L-V křivky. Zhangova-Duanova rovnice (2005) není podle jejích autorů dostatečně přesná ani pro výpočty plynné fáze v subkritické oblasti.



Obr. 2.1. Teplotní (a) a tlakový (b) rozsah platnosti stavových rovnic uváděný autory.

Zkratky: IAPWS-95 (Wagner a Pruss, 2002); M11 (Mao et al., 2011); DZ06 (Duan a Zhang, 2006); ZD05 (Zhang a Duan, 2005); CG03 (Churakov a Gottschalk, 2003); S01 (Sakane et al., 2001); CORK98 (Holland a Powell, 1998); CORK91 (Holland a Powell, 1991); PS94 (Pitzer a Sterner, 1994); D92 (Duan et al., 1992); BW93 (Brodholt a Wood, 1993); BS91 (Belonoshko a Saxena, 1991); HC82 (Halbach a Chatterjee, 1982).

2.7. Výpočet hustotních vlastností vody v teplotně tlakovém prostoru

V této kapitole se budeme zabývat praktickým výpočtem hustotních vlastností vody v závislosti na teplotně tlakových podmínkách podle vybraných stavových rovnic vody. Výpočty byly prováděny s využitím vlastních programových kódů zejména v prostředí MATLAB a částečně v tabulkovém editoru MS Excel. Numerické řešení nelineárních rovnic bylo provedeno metodou standardními numerickými metodami dostupnými v prostředí MATLAB, verze 7.5.0, prostřednictvím funkce „fsolve“, jejíž tolerance byla nastavena na hodnotu 10^{-15} (Albarède, 1995; Press et al., 2007). Pro výpočty objemových vlastností vody podle rovnice mezinárodního standardu IAPWS byl použit software SteamTabTM, u rovnic Zhanga a Duana (2005) a Duana a Zhanga (2006) byly využity původními softwary vědeckých týmů těchto publikací „water-pvt.exe“ a „eos_duan&zhang2006.exe“.

Pro další studium bylo vybráno jedenáct stavových rovnic vody (tab. 2.2). Tyto rovnice byly zvoleny na základě četnosti použití a citovanosti a rozsahu platnosti rovnic v teplotně tlakovém prostoru. Pro nesplnění těchto kritérií byly z původní sady třinácti rovnic vyřazeny rovnice Halbachova-Chatterjeeova (1982), Duanova (1992a,c). Z dalšího studia byla dále vyjmuta rovnice CORK91 (Holland a Powell, 1991), neboť byla jejími vlastními autory nahrazena novější kalibrací – CORK98 (Holland a Powell, 1998).

Tab. 2.2. Vybrané stavové rovnice vody, včetně jejich zkratk a referencí.

Stavová rovnice	Zkratka	Reference	Kapitola
Belonoshkova-Saxenova	BS91	Belonoshko a Saxena, 1991	2.4.2
Brodholtova-Woodova	BW93	Brodholt a Wood, 1993	2.5.4
Pitzerova-Sternerova	SP94	Pitzer a Sterner, 1994	2.5.1
CORK-98	CORK98	Holland a Powell, 1998	2.2.4
Sakaneho	SK01	Sakane et al., 2001	2.5.2
IAPWS-95	IAPWS	Wagner a Pruss, 2002	2.5.3.1
Churakova-Gottschalkova	CG03	Churakov a Gottschalk, 2003	2.3.1
Zhangova-Duanova	ZD05	Zhang a Duan, 2005	2.4.3.2
Duanova-Zhangova	DZ06	Duan a Zhang, 2006	2.4.3.3
Maova	M11	Mao et al., 2011	2.5.3.2

Tyto rovnice jsme testovali a sledovali jejich chování, resp. průběh jimi reprodukováných objemů vody, při pěti modelových teplotně tlakových drahách: (i) za konstantního tlaku 1 kbar; (ii) za konstantní teploty 600°C; (iii) podél geotermie 25 °C kbar⁻¹; (iv) podél geotermie 60 °C kbar⁻¹; (v) podél fázového rozhraní kapalně vody a vodní páry. Dráhy, podle nichž byla jedna z intenzivních proměnných držena konstantní, byly zvoleny, protože charakterizují

pouze izobarickou roztažnost, resp. izotermální stlačitelnost fluida, zatímco dráhy podle geotermálních gradientů blíže odpovídají geologicky relevantním dějům. Je nutné připomenout, že IAPWS-95 má autory uváděnou platnost -22 až 1000 °C a 2 až 10 kbar – byla tudíž ve všech pěti modelových případech extrapolována za hranice jimi deklarovaných maximálních a minimálních teplot a tlaků za účelem jednotného porovnání.

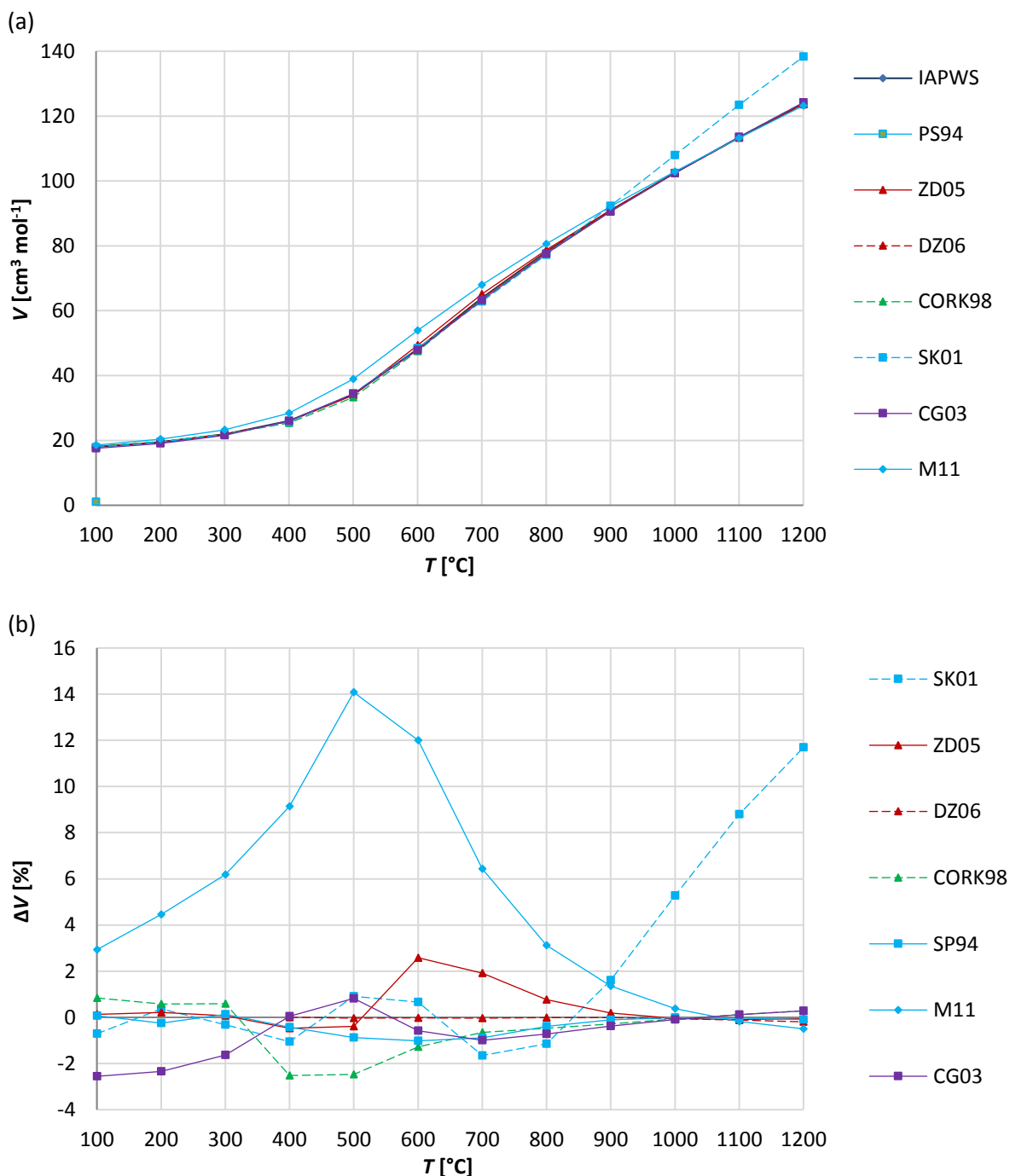
2.7.1. Výpočet molárního objemu vody jako funkce teploty za tlaku 1 kbar

Chování vody za proměnlivých teplot a za konstantního tlaku 1 kbar je nezbytné pro pochopení některých mělkých hydrotermálních procesů, např. chování fluidních fází v kontaktních aureolách mělkých magmatických intruzí nebo diagenetických a nízkotlakých metamorfních fluid. Na obr. 2.2a jsou vyneseny molární objemy získané osmi stavovými rovnicemi vody podél izobary 1 kbar, v teplotním rozsahu 100 až 1200 °C. Z výše vybraných rovnic chybějí Belonoshkova-Saxenova a Brodholtova-Woodova, které za tlaku 1 kbar nejsou platné (tab. 2.1). Molární objemy mají rostoucí trend-s rostoucí teplotou objem vody roste z přibližně 18 cm³ mol⁻¹ na 120 až 140 cm³ mol⁻¹. Většina rovnic předpovídá průběh shodný s mezinárodním standardem IAPWS-95, z počátku pomalejší nárůst objemu se s rostoucí teplotou zvyšuje. Molární objemy se oproti IAPWS-95 liší o desetiny až první cm³ mol⁻¹. Výjimku tvoří Sakaneho a Maova rovnice: Maova rovnice v porovnání s IAPWS-95 výrazně nadhodnocuje objemy až do cca 900 °C, objemy předpovězené Sakaneho rovnicí naopak při teplotách vyšších než 900 °C strmě stoupají a vzdalují se od standardu při teplotě 1200 °C až o 15 cm³ mol⁻¹, tj. 11,7 % (obr. 2.2b).

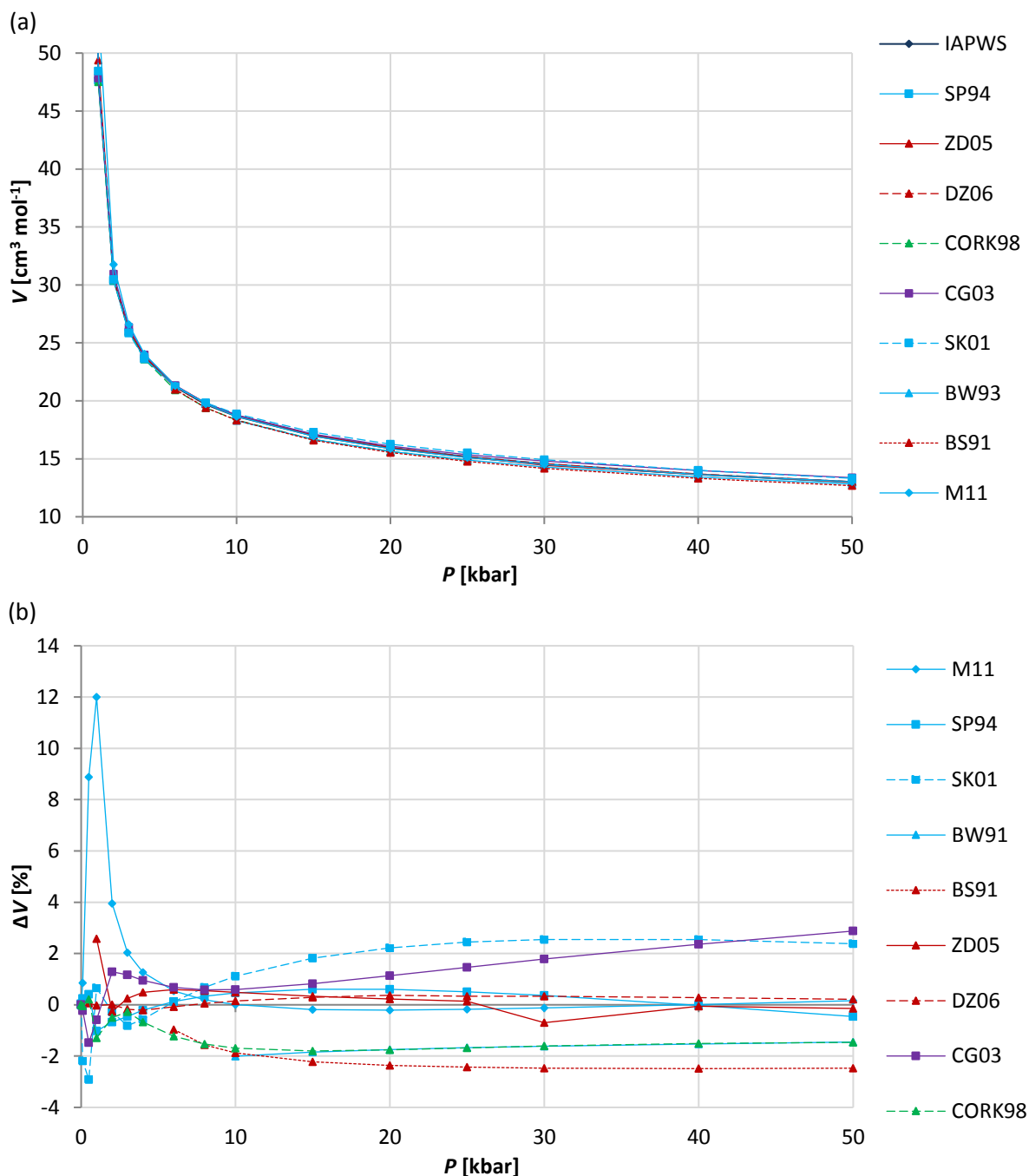
2.7.2. Výpočet molárního objemu vody jako funkce tlaku při teplotě 600 °C

Průběh objemových vlastností vody za konstantní teploty 600 °C v širokém rozmezí tlaku 1 bar až 50 kbar představuje přechod středních a vysokých metamorfních stupňů a zároveň umožňuje vyhodnocení chování rovnic za nízkých až velmi vysokých tlaků (od kontaktně metamorfních podmínek až po subdukční zóny). Takové fluidní fáze mohou mít původ v dehydratačních reakcích taveného materiálu i jako produkty odmíšení volatilních složek z vytaveného materiálu. Všechny rovnice předpovídají shodný průběh molárních objemů s mezinárodním standardem IAPWS-95 (obr. 2.3); jejich výsledné objemy se liší jen minimálně. Molární objem vody tak ve studovaných teplotně tlakových podmínkách klesá z přibližně 72600 cm³ mol⁻¹ při tlaku 1 bar na 13 cm³ mol⁻¹ při 50 kbar. Výjimkou je Maova

rovnice (2011), která v rozsahu tlaků 0,5 – 2 kbar oproti mezinárodnímu standardu nadhodnocuje objemy vody o 4 – 12 %. Je ale důležité, že Maova rovnice nemá do tlaků 10 kbar deklarovanou platnost.



Obr. 2.2. Molární objem vody (a) za tlaku 1 kbar a jeho relativní odchylky od rovnice IAPWS (b).
Zkratky a symboly: mezinárodní standard (tmavě modře): IAPWS (Wagner a Pruss, 2002); empirické (světle modře): M11 (Mao et al., 2011); SK01 (Sakane et al., 2001); SP94 (Pitzer a Sterner, 1994); viriální (červeně): DZ06 (Duan a Zhang, 2006); ZD05 (Zhang a Duan, 2005); potenciálové (fialově): CG03 (Churakov a Gottschalk, 2003); MRK (zeleně): CORK98 (Holland a Powell, 1998).



Obr. 2.3. Molární objem vody za teploty 600 °C (a) a jeho relativní odchylky od IAPWS (b).

Zkratky a symboly: mezinárodní standard (tmavě modře): IAPWS (Wagner a Pruss, 2002); empirické (světle modře): M11 (Mao et al., 2011); SK01 (Sakane et al., 2001); SP94 (Pitzer a Sterner, 1994); BW93 (Brodholt a Wood, 1993); viriální (červeně): DZ06 (Duan a Zhang, 2006); ZD05 (Zhang a Duan, 2005); BS91 (Belonoshko a Saxena, 1991); potenciálové (fialově): CG03 (Churakov a Gottschalk, 2003); MRK (zeleně): CORK98 (Holland a Powell, 1998).

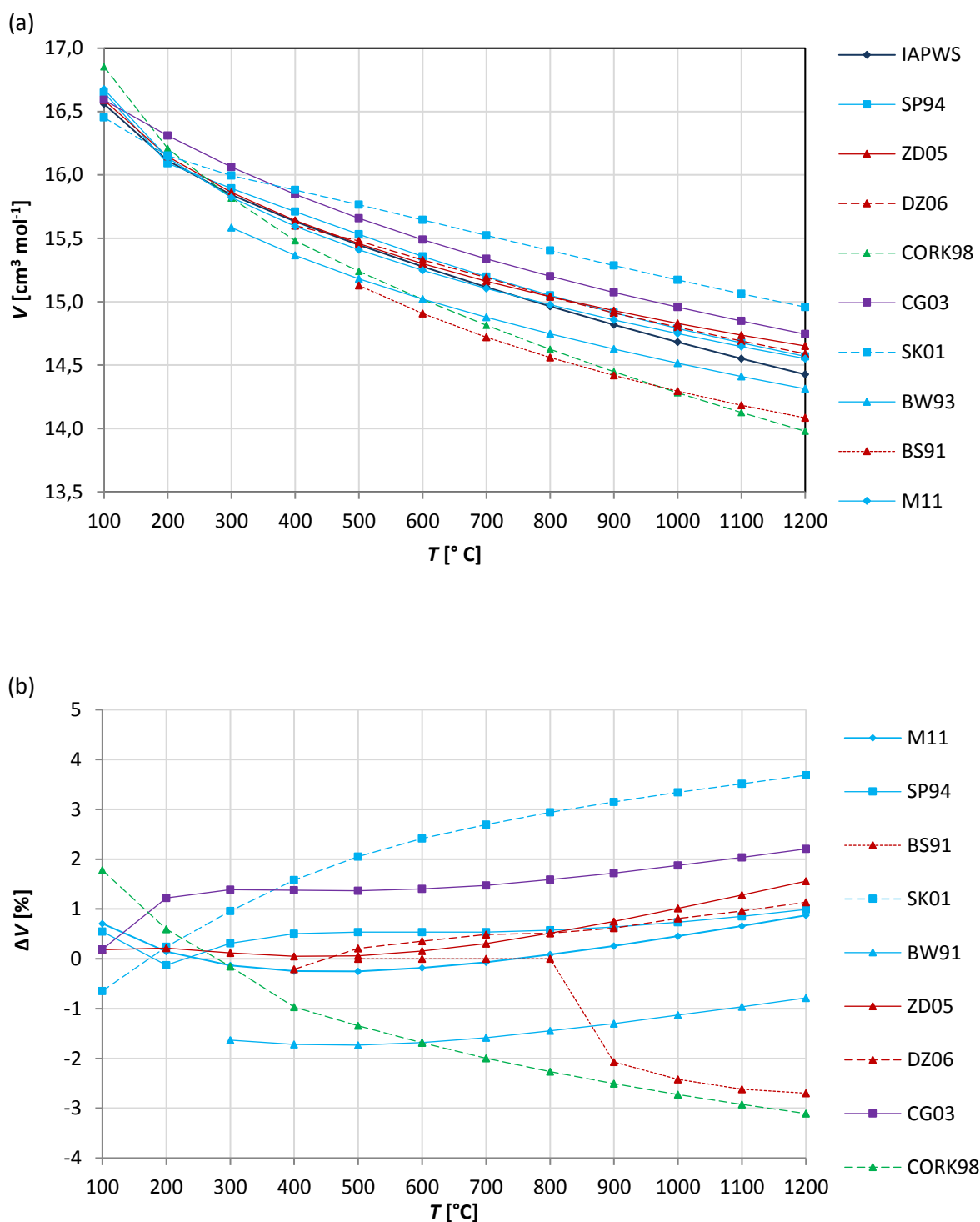
2.7.3. Výpočet molárního objemu vody podél geotermálního gradientu 25 °C kbar⁻¹

Geotermální gradient 25 °C kbar⁻¹ představuje prostředí „velmi chladných“ subdukčních zón. Zvolili jsme teplotní rozmezí 100 - 1200 °C, může jít tedy o hydrotermální roztoky

pocházející z pórových prostor sedimentárních hornin, či vzniklých dehydratačními metamorfními reakcemi nebo tavením. Molární objemy vody vypočtené podle geotermálního gradientu $25^{\circ}\text{C kbar}^{-1}$ se pro jednotlivé stavové rovnice liší od IAPWS-95 jen velmi málo, tj. maximálně do 5% v celém daném teplotně tlakovém rozmezí. Nejlepšího výsledku dosahují Pitzerova-Sternerova a Maova rovnice, které se od IAPWS-95 liší o méně než 1% (obr. 2.4). Molární objem vody u většiny rovnic klesá od zhruba $16,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ při 100°C a 4 kbar do $14,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ při 1200°C a 48 kbar. S růstem teploty a tlaku se nejvýrazněji od IAPWS-95 odchyľují Sakaneho, Belonoshkova-Saxenova rovnice a CORK98. Z celkového vzhledu diagramu (obr. 2.4a) lze očekávat, že by se tyto odchylky mohly podél daného teplotního gradientu s dalším růstem teplotně tlakových podmínek (při $T > 1200^{\circ}\text{C}$) dále zvyšovat.

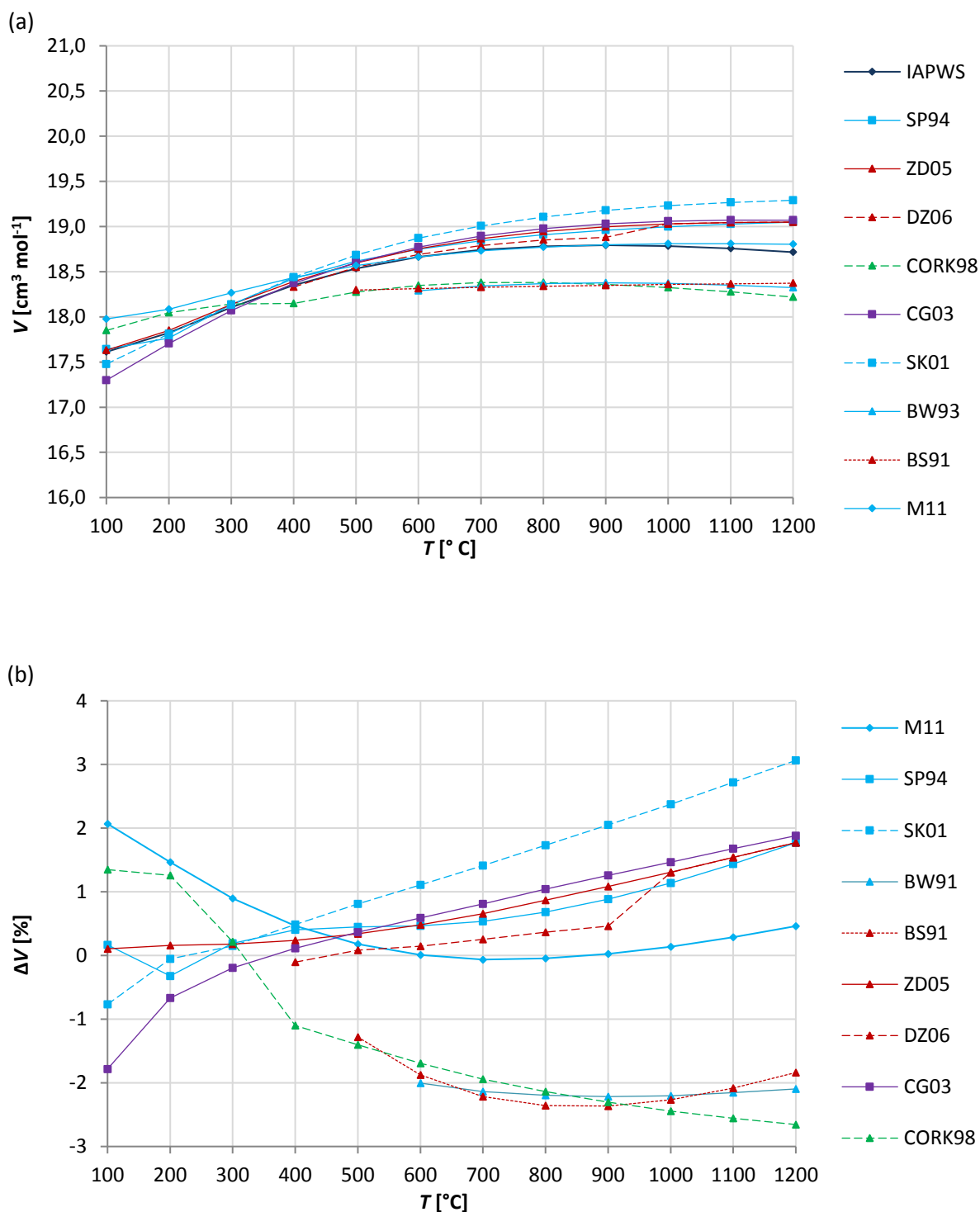
2.7.4. Výpočet molárního objemu vody podle geotermálního gradientu $60^{\circ}\text{C kbar}^{-1}$

Druhý z obou vybraných teplotních gradientů, $60^{\circ}\text{C kbar}^{-1}$, se blíží vertikálním teplotním profilům v běžné kontinentální kůře, daných převážně kondukcí a radiogenní produkcí tepla. Stejně jako v předchozím případě (kap. 2.7.4.) jsme zvolili teplotní rozmezí $100 - 1200^{\circ}\text{C}$. Podle většiny vybraných stavových rovnic hodnoty molárního objemu v celém rozmezí PT podmínek varírují mezi $17,3 - 19,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (obr. 2.5). Na rozdíl od nižšího geotermálního gradientu tak molární objem vody s růstem PT podmínek roste a na teplotním intervalu 100°C až 1200°C stoupá o 1 až $2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Při teplotách do 400°C se nejvíc blíží mezinárodnímu standardu IAPWS-95 rovnice Zhangova-Duanova, Sakaneho a Sternerova-Pitzerova s odchylkami $< 0,8\%$. Sakaneho rovnice se však začne s dalším růstem teploty v porovnání s ostatními rovnicemi výrazně odchyľovat (při 1200°C nadhodnocuje molární objem vody až o 3 %). Kompenzovaná Redlichova-Kwongova rovnice (CORK98) naopak s růstem teploty nad 600°C předpovídají molární objemy vody nižší než IAPWS-95 o 1,5 – 2,7 %. Nejvíce se IAPWS-95 v celém rozsahu své platnosti pro tento modelový případ (rozsah teplot $600 - 1200^{\circ}\text{C}$) blíží Maova rovnice (maximální odchylka 0,5 % při 1200°C). Při extrapolaci za spodní hranici její platnosti, kde $P < 10 \text{ kbar}$, narůstá odchylka až na 2 %. Nicméně, tento závěr není nijak překvapivý vzhledem k tomu, že Maova rovnice je rozšířením IAPWS-95, resp. reziduálního příspěvku Helmholtzovy energie, a má tedy v základu stejnou funkční formu a většinu parametrů i jejich hodnot.



Obr. 2.4. Objem vody podél geotermny 25 °C kbar⁻¹ (a) a jeho relativní odchylky od IAPWS (b).

Zkratky a symboly: mezinárodní standard (tmavě modře): IAPWS (Wagner a Pruss, 2002); empirické (světle modře): M11 (Mao et al., 2011); SK01 (Sakane et al., 2001); SP94 (Sterner a Pitzer, 1994); BW93 (Brodholt a Wood, 1993); viriální (červeně): DZ06 (Duan a Zhang, 2006); ZD05 (Zhang a Duan, 2005); BS91 (Belonoshko a Saxena, 1991); potenciálové (fialově): CG03 (Churakov a Gottschalk, 2003); MRK (zeleně): CORK98 (Holland a Powell, 1998).



Obr. 2.5. Objem vody podél geotermie 60 °C kbar⁻¹ (a) a jeho relativní odchylka od IAPWS (b).

Zkratky a symboly: mezinárodní standard (tmavě modře): IAPWS (Wagner a Pruss, 2002); empirické (světle modře): M11 (Mao et al., 2011); SK01 (Sakane et al., 2001); SP94 (Sterner a Pitzer, 1994); BW93 (Brodholt a Wood, 1993); viriální (červeně): DZ06 (Duan a Zhang, 2006); ZD05 (Zhang a Duan, 2005); BS91 (Belonoshko a Saxena, 1991); potenciálové (fialově): CG03 (Churakov a Gottschalk, 2003); MRK (zeleně): CORK98 (Holland a Powel, 1998).

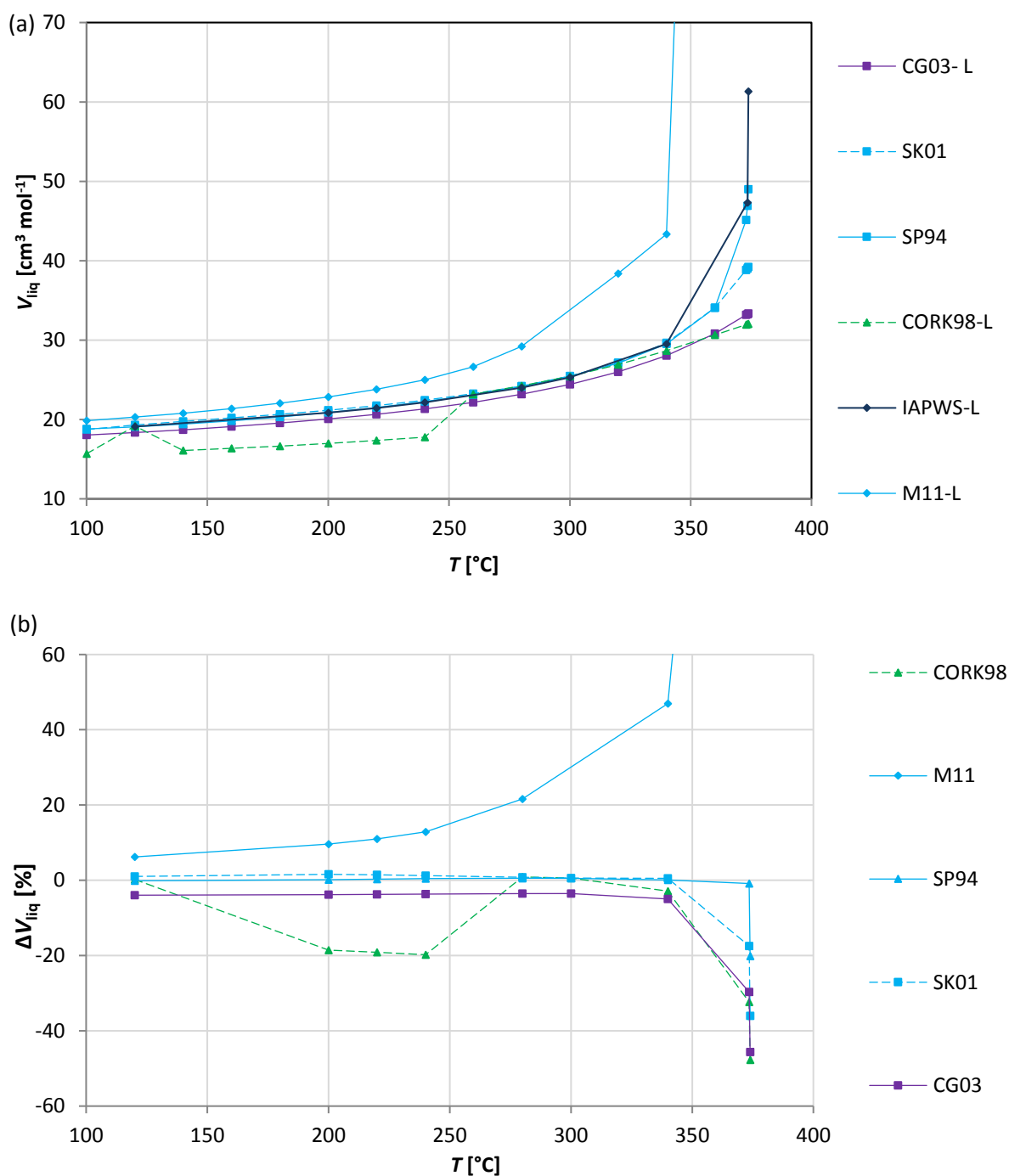
2.7.5. Výpočet molárního objemu vody podél její křivky varu

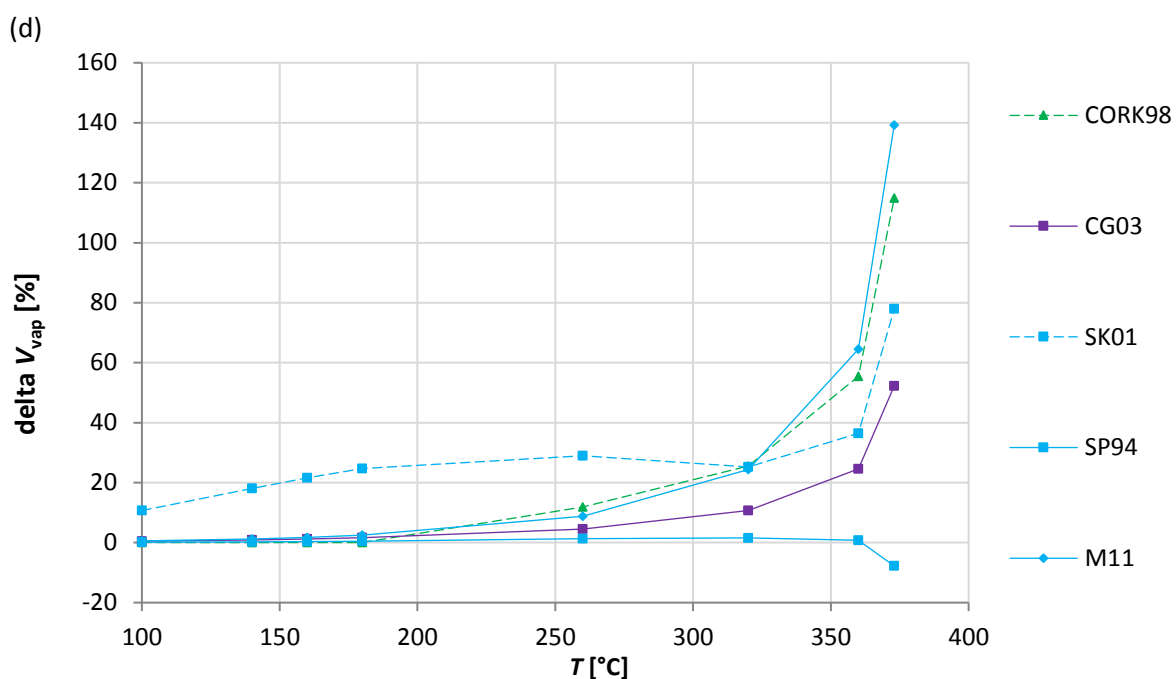
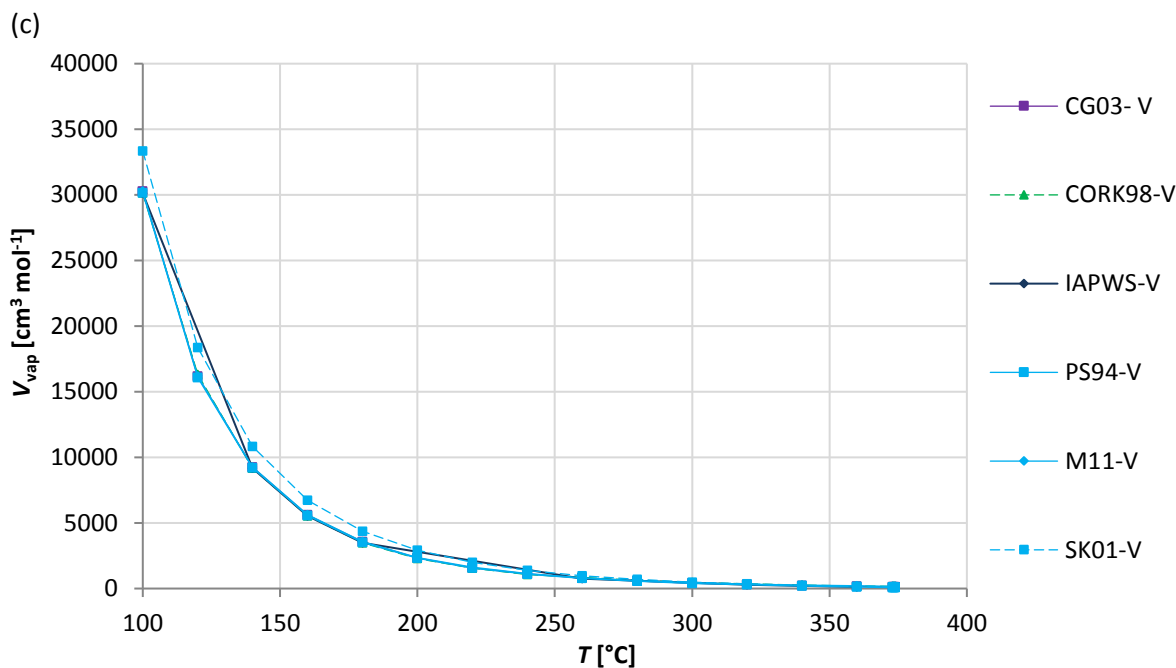
Křivka varu vody představuje fázové rozhraní mezi kapalnou vodou a vodní párou a reprezentuje lineární prvek v PT prostoru, kde tyto dvě fáze rovnovážně koexistují (obr. 1.1; Liebscher, 2010). Začíná v trojném bodě, kde rovnovážně koexistuje kapalná, pevná i plynná vodní fáze, a končí v bodě kritickém, kde původně koexistující plynná a kapalná fáze získávají identické fyzikální vlastnosti a přecházejí v jedinou superkritickou fluidní fázi. Z fyzikálního hlediska představuje křivka varu nespojitost, napříč které dochází ke skokové změně např. objemových vlastností vody a jejich derivace přestávají existovat. Popis vlastností vody v této oblasti pomocí stavových rovnic je z těchto fyzikálních důvodů problematický a jen část studovaných rovnic se o něj vůbec pokouší. Tato problematičnost se dále ještě prohlubuje v kritickém bodě vody. Úplný popis fázového chování vody a jejích volumetrických vlastností podél křivky varu pomocí stavové rovnice proto předpokládá, že je rovnice schopna produkovat dva kořeny pro dvě rovnovážné stabilní fáze - kapalnou vodu a vodní páru.

Ze studovaných stavových rovnic vody (tab. 2.2) bylo chování podle křivky varu studováno pouze u rovnic Sternerova-Pitzerova, CORK98, Sakaneho, IAPWS-95, Churakova-Gottschalkova, Maovy, u kterých je autory deklarována platnost v oblasti křivky varu a pro oba skupenské stavy. U ostatních studovaných rovnic (Zhangova-Duanova, Duanova-Zhangova, Belonoshkova-Saxenova, Brodholtova-Woodova) jejich autoři platnost v okolí křivky varu vylučují. Molární objemy vody byly podle křivky varu vypočteny v teplotním rozmezí 100 °C až 373,5 °C, kde tyto rovnice poskytují kořeny jak pro plynnou (obr. 2.6a), tak pro kapalnou (obr. 2.6c) vodní fázi. Vypočtené molární objemy byly srovnány s předpovědí mezinárodního standardu IAPWS-95 (obr. 2.6b,d).

Molární objem kapalně fáze vody podél křivky varu roste podle předpovědí všech vybraných rovnic, z 18 až 20 cm³ mol⁻¹ při 100 °C. Jeho pozvolný nárůst za nižších teplot podél křivky varu směrem ke kritickému bodu narůstá; do teploty 340 °C vzroste molární objem na cca 30 cm³ mol⁻¹, tedy zhruba o 10 cm³ mol⁻¹ u většiny vybraných rovnic. Většina rovnic, s výjimkou Maovy rovnice a CORK98, až do teploty 340 °C sleduje trend IAPWS-95 s odchylkou nejvýše několik procent (nejmenší odchylky mají Sternerova-Pitzerova a Sakaneho rovnice). Při teplotách nad těsně pod kritickým bodem vody, 373 – 373,9 °C, se molární objemy předpovězené jednotlivými stavovými rovnicemi značně rozcházejí; při teplotě 373,9 °C nabývají hodnot mezi 32 (CORK98) až 172 cm³ mol⁻¹ (Maova) v závislosti na dané stavové rovnici. V této oblasti ($T > 373$ °C) jsou tedy odchylky v předpovědích vybraných stavových

rovníc v porovnání s IAPWS-95 v prvních jednotkách (Sternerova-Pitzerova), desítkách procent (Sakaneho, CORK-98, Churakova-Gottschalkova) až více než sto sedmdesát procent (Maova). Ze všech studovaných stavových rovnic průběh molárních objemů předpovězených IAPWS-95 podél křivky varu nejméně vystihují molární objemy vypočtené z Maovy rovnice, která však byla pro účely tohoto příkladu extrapolována daleko pod spodní hranici tlaku své platnosti (autoři deklarují platnost při tlacích vyšších než 10 kbar).





Obr. 2.6. Molární objem kapalně (a) a plynné (c) fáze podél křivky varu vody a jejich relativní odchylky od IAPWS (b, d).

Zkratky: mezinárodní standard (tmavě modře): IAPWS (Wagner a Pruss, 2002); empirické (světle modře): M11 (Mao et al., 2011); SK01 (Sakane et al., 2001); SP94 (Sterner a Pitzer, 1994); potenciálové (fialově): CG03 (Churakov a Gottschalk, 2003); MRK (zeleně): CORK98 (Holland a Powel, 1998).

Molární objem vodní páry vypočtený z vybraných stavových rovnic podél křivky varu (obr. 2.6c) má na rozdíl od vývoje kapalně fáze vody (obr. 2.6a) směrem ke kritickému bodu vody klesající trend. Z počátečního molárního objemu pohybující se u všech rovnic mezi

30000 a 33000 cm³ mol⁻¹ při teplotě 100 °C můžeme pozorovat velmi strmé klesání; při teplotě 120 °C zhruba na polovinu (cca 16 000 cm³ mol⁻¹), při 140 °C na třetinu (cca 9000 cm³ mol⁻¹) počátečního molárního objemu. Toto klesání je dáno převažujícím vlivem nárůstu tlaku nad rostoucí teplotou, tj. převažuje stlačitelnost nad tepelnou roztažností. S dalším růstem teploty se rychlost klesání snižuje a v blízkosti kritického bodu vody dosahují molární objemy předpovězené vybranými stavovými rovnicemi hodnot mezi 60 a 170 cm³ mol⁻¹. Stejně jako v případě kapalně fáze, při teplotách 373 – 373,9 °C velikost odchylek od mezinárodního standardu IAPWS-95 roste. Do teploty 260 °C odchylky molárních objemů předpovězených téměř všemi vybranými rovnicemi od IAPWS-95 dosahují i více než deseti procent (max. odchylka 12 % za $T = 260$ °C pro CORK98). Výjimkou je Sakaneho rovnice, odchylky jejíchž vypočtených molárních objemů rostou z 11 % při 100 °C na 29 % při teplotě 260 °C a tlaku páry. S dalším růstem teploty podél křivky varu nejlépe sleduje molární objemy předpovězené IAPWS-95 Sternerova-Pitzerova rovnice (pro $T < 373$ °C jsou odchylky < 2 %), podobně jako v případě kapalně vody. V teplotním rozmezí 260 °C $< T < 373$ °C se odchylky molárních objemů, vypočtených z ostatních vybraných rovnic, pohybují v desítkách procent (25 – 65 %). Těsně pod kritickým bodem však odchylky molárních objemů předpovězených Maovou rovnicí a CORK98 přesahují 100 %.

Molární objemy vody, vypočtené z vybraných stavových rovnic, v bodě těsně pod jejím kritickým bodem, se mění pro vodní páru mezi 61 a 172 cm³ mol⁻¹ a pro kapalnou vodu mezi 32 a 172 cm³ mol⁻¹. Z toho pouze pro IAPWS-95, Sternerovu-Pitzerovu a Maovu rovnici platí, že molární objem vodní páry a kapaliny se sobě při teplotě blízké kritické téměř rovnají. Zbylé rovnice (Sakaneho, CORK98, Churakova-Gottschalkova) produkují v těchto podmínkách hodnoty molárního objemu obou fází zcela odlišné od IAPWS.

3. Elektrostatické vlastnosti vody za zvýšených teplot a tlaků

Další ingrediencí kromě objemových vlastností vody nezbytnou k modelování rozpustnosti minerálů pomocí termodynamického aparátu představují dielektrické vlastnosti vody (např. Helgeson et al., 1981). V této kapitole budou shrnuty stávající fyzikálně chemické přístupy k výpočtu elektrické permitivity vody. Jejich předpovědi budou vypočteny a porovnány v závislosti na intenzivních proměnných podél vybraných drah v teplotně tlakovém prostoru.

Molekuly vody tvoří elektrické dipóly vázané vodíkovými můstky tak, že každou molekulu obklopují čtyři sousedící, do tetraedru uspořádané molekuly. V důsledku slabé intenzity vazebného působení vodíkových můstků se celková struktura vody dynamicky mění díky chaotickému termálnímu pohybu částic. Vystavením vody působení elektrického pole se tato hroutí a s rostoucí intenzitou působení vnějšího elektrického pole dochází k progresivnímu orientování molekul vody ve směru vektoru intenzity tohoto elektrického pole (Atkins a De Paula, 2002).

Voda je významným rozpouštědlem díky reorientaci vlastních částic, která stabilizuje nabitě částice v rozpuštěném stavu. Umístěním iontu libovolné látky do vody vzniká přechodné elektrické pole a dochází k řadě fyzikálních i chemických interakcí, souhrnně označovaných termínem hydratace. Díky své polární podstatě se molekuly vody vlivem působení elektrostatických sil orientují kolem centrálního rozpouštěného iontu, v závislosti na jeho poloměru, znaménku a velikosti náboje. Vzniká sféricky uspořádaná struktura, tzv. hydratační obal. Vznik, velikost a stabilita těchto obalů jsou řízeny elektrostatickými vlastnostmi vody.

3.1 Bornova teorie

Termodynamiku hydratace popisuje Bornova teorie (Born, 1920; Helgeson a Kirkham, 1976; Dolejš a Manning, 2010 a další). Uvažujme o hydrataci iontu jako o symbolické reakci:



kde $X^{z+}(\text{g})$ značí iont libovolného druhu a mocenství v jeho nehydratovaném stavu a $X^{z+}(\text{aq})$ jeho hydratovanou formu ve vodném roztoku. Změnu Gibbsovy energie této reakce, $\Delta_r G^\circ$, můžeme zapsat jako

$$\Delta_r G^\circ = G^\circ_{\text{aq}} - G^\circ_{\text{g}}, \quad (3.2)$$

kde G°_{g} a G°_{aq} jsou Gibbsovy energie iontů $X^{z+}(\text{g})$, $X^{z+}(\text{aq})$. Tuto změnu Gibbsovy energie nazveme jako Bornovu hydratační energii, G_B .

Uvažujme nyní ion rozpouštěné látky jako kouli o poloměru r a mocenství z . Umístění této nabitě koule do dielektrického média (vody), Born dělí do třech kroků: (i) odejmutí náboje koule ve vakuu; (ii) přesunu této nenabitě koule do dielektrického média (vody); (iii) nabití koule v médiu (vodě). Změnu Gibbsovy energie tohoto procesu (tzv. Bornova energie, G_B) se za konstantní teploty a tlaku lze vyjádřit jako:

$$G_B = w_i + w_{iii} = -\frac{(ze)^2}{2r} + \frac{(ze)^2}{2\epsilon r} = \frac{(ze)^2}{2r} \left[\frac{1}{\epsilon} - 1 \right], \quad (3.3)$$

kde ϵ je dielektrická konstanta média (vody), e je elementární náboj, w_i je práce vznikající odejmutím náboje koule ve vakuu a w_{iii} je práce vznikající nabitím koule v médiu. V průběhu přesunu nenabitě koule z vakua do dielektrického média nedochází ke konání práce, resp. $w_{ii} = 0$ (Atkins a McDermott, 1982).

Nahradíme nyní jednu kouli jedním molem iontů o konstantním poloměru, r_i . Potom platí:

$$G_B = \frac{N_A (ze)^2}{2r_i} \left[\frac{1}{\epsilon} - 1 \right] = \omega \left[\frac{1}{\epsilon} - 1 \right], \quad (3.4)$$

kde ω je absolutní Bornův parametr vodné specie a N_A je Avogadrovo číslo. Schopnost rovnice (3.4) předpovídat skutečné hydratační energie významně klesá s rostoucí mocností daného iontu. Bornův parametr bývá proto nahrazován empirickými hodnotami, případně funkcemi teploty a tlaku, které lépe vystihují experimentální data (Helgeson et al., 1981; Tanger a Helgeson, 1988). Je-li myšleným dielektrickým médiem voda, resp. je-li ϵ dielektrická konstanta vody ϵ , potom se (s použitím vhodného modelu pro Bornův parametr za dané teploty a tlaku) Bornova energie vypočtená z rovnice (3.4) blíží velikosti hydratační energii, tj. Gibbsově energii nutné k hydrataci jednoho molu iontů daného poloměru. Bornova teorie, rovnice (3.4), je součástí Helgesonova-Kirkhamova-Flowersova modelu pro výpočet Gibbsovy energie vodných specií (Shock et al., 1992; Oelkers et al., 1995; Sverjensky et al., 2014; kap. 4).

3.2. Dielektrická konstanta vody

Dielektrická konstanta, resp. statická relativní permitivita vody, ε , má ve srovnání s dielektrickými konstantami jiných látek za běžných pokojových podmínek vysokou hodnotu (přibližně 78) (Atkins a De Paula, 2002). Za konstantního tlaku s růstem teploty její hodnota rychle klesá v důsledku zvýšeného, teplotně indukovaného chaotického pohybu částic, který brání lokálnímu uspořádání dipólů vody (do cca 300 °C dielektrická konstanta klesá na čtvrtinu hodnoty za běžných pokojových podmínek). S rostoucím tlakem za konstantní teploty je trend opačný, avšak k výraznému nárůstu hodnoty dielektrické konstanty dochází až za tlaků v řádu desítek kilobarů (Fernandéz et al., 1997). Teplotně tlakové pole, kde dielektrická konstanta nabývá vysokých hodnot, je omezeno teplotně tlakovými podmínkami, ve kterých převažují jako hlavní typ vazebné interakce vodíkové můstky, tj. kde se voda nachází v kapalném skupenství. Komplikované chování dielektrické konstanty vody v celém teplotně tlakovém prostoru ukazují i experimentální data (např. Stillinger, 1975; Fernandéz et al., 1997). Znalost velikosti ε za dané teploty a tlaku je nezbytná pro výpočet termodynamických vlastností rozpuštěných látek a vodných roztoků – je mj. součástí Bornovy a Debye-Hückelovy teorie.

Bylo publikováno několik typů modelů pro výpočet dielektrické konstanty vody jako funkce teploty (v některých případech i tlaku) odvozených: (i) na základě polarizační teorie pro polární kapaliny (Kirkwood, 1939; Pitzer, 1983; Wasserman et al., 1995; Fernandéz et al., 1997); (ii) na základě molekulárního modelu dipolárních tuhých koulí (Franck et al., 1990); (iii) čistě empiricky jako funkcí teploty a hustoty vody (Helgeson a Kirkham, 1974; Uematsu a Franck, 1980; Shock et al., 1992; Marshall, 2008; Sverjensky et al., 2014).

3.2.1. Kirkwoodova rovnice

Kirkwood (1939) navázal na Onsagerovu polarizační teorii pro čisté polární kapaliny a pomocí statistické mechaniky odvodil funkční vztah pro dielektrickou konstantu pro vodu, jejíž částice jsou v tetraedrickém uspořádání. Oproti Onsagerovi uvažuje Kirkwood (1939) příspěvek polarizace dané vzájemnou interakcí sousedících molekul a zavádí korelační faktor g , vystihující souvztažnost molekulárních interakcí nedipólového charakteru. Platí:

$$\frac{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon - 1)}{9\varepsilon} = \frac{4\pi N_A \rho}{3M_w} \left(\alpha + \frac{\mu^2 g}{3kT} \right), \quad (3.5)$$

kde μ je permanentní dipólový moment vody, ρ je hustota vody, M_w je molární hmotnost vody, k je Boltzmannova konstanta a α je polarizovatelnost molekuly vody (Kirkwood, 1939; Fernandéz et. al., 1997).

3.2.2. Pitzerova rovnice

Pitzerova rovnice (1983) využívá tvaru Kirkwoodovy rovnice (3.5), ale nahrazuje Kirkwoodův korelační faktor g teplotně závislým polynomiálním rozvojem hustoty vody, g_P :

$$g_P = 1 + 2,68\rho + 6,69\rho^5 \left[\left(\frac{565}{T} \right)^{0,3} - 1 \right]. \quad (3.6)$$

Funkční vztah pro korelační faktor byl empiricky odvozen z experimentálních dat, sahajících až do tlaku 1 kbar a teploty 1000 K. Autor uvádí, že tato rovnice vystihuje průběh experimentálních dat s max. odchylkou 5,8 % (Pitzer, 1983).

3.2.3. Wassermanova rovnice

Podobně jako Pitzer, i Wasserman et al. (1995) přejímají původní tvar Kirkwoodovy rovnice (3.5) a nahrazují pouze původní parametr g novým teplotně závislým polynomem g_w , odvozeným na základě molekulárních dynamických simulací a experimentálních dat:

$$g_w = 1 + e_1\rho + e_5\rho^5 \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^s - 1 \right], \quad (3.7)$$

kde e_1 , e_5 , T_0 a s jsou rekalibrované Pitzerovy parametry rovnice ($e_1 = 2,51167 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $e_5 = 16,0801 \text{ cm}^{15} \text{ g}^{-5}$, $T_0 = 657,16$; $s = 0,153024$). Tento přístup umožňuje výpočet dielektrické konstanty až do teplot 1273 K a tlaků 20 kbar.

3.2.4. Fernandézova rovnice (formulace IAPWS)

Fernandézova rovnice (Fernandéz et al., 1997), přijatá IAPWS roku 1997 jako mezinárodní standard pro dielektrickou konstantu vody, vychází z rovnice odvozené Harrisem a Adlerem (1953):

$$(\varepsilon - 1) = \left(\frac{4\pi N_A \rho}{M_w} \right) \left[\left(\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \right) \left[\frac{\mu^2}{3kT} + \alpha \cdot \frac{\varepsilon + 2}{3} \right] \right]. \quad (3.8)$$

Stejně jako Kirkwoodova rovnice (3.5) je odvozena na základě polarizační teorie pro polární kapaliny. Pokud upravíme Kirkwoodovu rovnici (3.5) do tvaru:

$$(\varepsilon - 1) = \left(\frac{4\pi N_A \rho}{M_w} \right) \left(\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \right) \left[\frac{\mu^2}{3kT} + \alpha \right], \quad (3.9)$$

je patrné, že rozdíl mezi oběma rovnicemi spočívá v odlišné formulaci jejich polarizačního členu (Harris a Adler, 1953). Fernández et al. (1997) zjednodušili rovnici (3.8) do tvaru:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = A + \frac{\varepsilon}{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon + 2)} + B, \quad (3.10)$$

kde

$$A = \frac{N_A \mu^2 \rho g_F}{\varepsilon_0 k t}, \quad (3.11a)$$

$$B = \frac{N_A \alpha}{3\varepsilon_0}, \quad (3.11b)$$

kde ε_0 je permitivita vakua, a navrhli nový empirický korelační faktor, g_F :

$$g_F = 1 + \sum_{k=1}^{11} N_k \left(\frac{\rho}{\rho_C} \right)^{i_k} \left(\frac{T}{T_C} \right)^{j_k} + N_{12} \left(\frac{\rho}{\rho_C} \right) \left(\frac{T}{T_Z} - 1 \right)^{-q}, \quad (3.12)$$

kde T_Z je 228 K, ρ_C je kritická hustota vody ($\rho_C = 322/M_w \text{ m}^{-3}$), T_C je kritická teplota ($T_C = 647,096 \text{ K}$), N_k , a exponenty i_k, j_k, q jsou koeficienty rovnice (3.12). Korelační faktor g_F byl získán čistě empiricky, pomocí lineární regresní analýzy experimentálních dat. Fernándezova rovnice je platná v teplotním rozmezí 238 – 873 K a za tlaků nepřesahujících 12 kbar.

3.2.5. Franckova rovnice

Franckova rovnice (Franck et al., 1990), podobně jako výše uvedené rovnice kirkwoodovského typu, vychází ze statistické mechaniky kapalin. Tento přístup zpochybňuje použití kirkwoodovského korelačního faktoru g , a zejména pro výpočet dielektrických vlastností vody za vysokých teplot doporučuje pro polární kapaliny použití molekulárního

modelu dipólů ve tvaru tuhých koulí. Na rozdíl od kirkwoodovských přístupů charakterizuje Franck et al. (1990) polární povahu molekul vody pomocí aparátu statistické mechaniky, kde k popisu interakcí polárních tuhých koulí používá metodu tzv. *hypernetted-chain equation* (Patey et al., 1979) na jejímž základě odvozuje výsledný polynomiální vztah pro dielektrickou konstantu vody:

$$\varepsilon - 1 = \frac{3y}{1 - a_1 y} \left[1 + (1 - a_1)y + a_2 y^2 + a_3 y^3 \right], \quad (3.13)$$

$$a_1 = 0,4341 \rho^*, \quad (3.14a)$$

$$a_2 = -(0,05 + 0,75 \rho^*), \quad (3.14b)$$

$$a_3 = -0,026 \rho^{*2} + 0,173 \rho^{*4}, \quad (3.14c)$$

$$y = \left(\frac{4\pi}{9} \right) \mu^{*2} \rho^*, \quad (3.14d)$$

$$\mu^{*2} = \frac{\mu^2}{kT} \sigma^3, \quad (3.14e)$$

$$\rho^* = \rho \sigma^3 N_A, \quad (3.14f)$$

kde ρ je hustota vody, ρ^* je redukovaná hustota (rovnice 3.14f), μ je dipólový moment ($\mu = 2,33$ D), μ^* je redukovaný dipólový moment (rovnice 3.14e), σ je průměr molekuly vody ($\sigma = 2,68$ Å), a_1 , a_2 a a_3 jsou konstanty rovnice. Velikosti dipólového momentu μ a průměru molekuly vody σ byly vypočteny pomocí experimentálních dat. Franckova rovnice je platná za teplot 400 °C – 1000 °C a hustot vody do 1,1 g cm⁻³ (cca 16 kbar) (Franck et al., 1990).

3.2.6. Sverjenského rovnice

Sverjenského rovnice je empirická rovnice, využívající Franckovy rovnice (3.11 – 3.12a-f), do které dosazuje nové hodnoty dipólového momentu ($\mu = 2,39$ D) a průměru molekuly vody ($\sigma = 2,34$ Å), vypočtené z rozsáhlejšího, aktualizovaného souboru experimentálních dat. Předpoklad lineárního vztahu mezi přirozeným logaritmem dielektrické konstanty vody $\ln(\varepsilon)$ a přirozeným logaritmem její hustoty $\ln(\rho)$, popsany ve studiích Yeattse et al. (1971), umožnil Sverjenského skupině nově překalibrovanou Franckovu rovnici dále extrapolovat až do tlaků 60 kbar. Výsledné hodnoty dielektrické konstanty ε , vypočtené z překalibrované rovnice

a data hustoty vody, vypočítané podle Zhanga a Duana (2005), byly použity k vytvoření nové, čistě empirické rovnice pro dielektrickou konstantu:

$$\varepsilon = e^{(b_1 T + b_2 T^{0.5} + b_3)} \rho^{(a_1 T + a_2 T^{0.5} + a_3)}, \quad (3.15)$$

kde teplota T je uvažována ve $^{\circ}\text{C}$ a $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3$ jsou koeficienty rovnice. Rovnice (3.15) je platná pouze v teplotním rozsahu $100 - 1200^{\circ}\text{C}$, za tlaku nejméně 1 kbar (Sverjensky et al., 2014).

3.2.7. Helgesonova-Kirkhamova rovnice

Helgeson a Kirkham (1974) navrhli jednoduchou, čistě empiricky odvozenou mocninnou funkci:

$$\varepsilon = \sum_{i=0}^4 \sum_{j=0}^{4-i} e_{ij} T^i \rho^j, \quad (3.16)$$

kde každé e_{ij} je empirickým koeficientem. Autory deklarovaná platnost rovnice je v rozmezí teplot $0 - 600^{\circ}\text{C}$ a tlaků $1 - 5$ kbar (Helgeson a Kirkham, 1974).

3.2.8. Uematsuova-Franckova rovnice a její úpravy

Na základě vybraných, statisticky vážených experimentálních dat Uematsu a Franck (1980) navrhli rovnici pro dielektrickou konstantu vody jako funkci teploty a hustoty:

$$\begin{aligned} \varepsilon = 1 + & \left(\frac{A_1}{T^*} \right) \rho^* + \left(\frac{A_2}{T^*} + A_3 + A_4 T^* \right) \rho^{*2} + \left(\frac{A_5}{T^*} + A_6 T^* + A_7 T^{*2} \right) \rho^{*3} \\ & + \left(\frac{A_8}{T^{*2}} + \frac{A_9}{T^*} + A_{10} \right) \rho^{*4}, \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\rho^* = \frac{\rho}{\rho_0}, \quad (3.18a)$$

$$T^* = \frac{T}{T_0}, \quad (3.18b)$$

kde T^* je redukovaná teplota a ρ^* je redukovaná hustota a A_i, T_0, ρ_0 jsou koeficienty rovnice ($T_0 = 298,15$ K; $\rho_0 = 1000$ kg m $^{-3}$). Uematsuova-Franckova rovnice je podle autorů platná v intervalu teplot $273,15 < T < 823,15$ K a tlaků $0 < P < 5$ kbar (Uematsu a Franck, 1980).

3.2.8.1. Johnsonova-Nortonova rovnice

V roce 1991 publikovali Johnson a Norton upravenou Uematsuovu-Franckovu rovnici (3.17 – 3.18a,b), jejíž původní koeficienty $A_1 - A_{10}$ nahradili novými empirickými koeficienty. Tyto novější koeficienty vznikly nelineární regresní analýzou výpočtů dielektrické konstanty z Helgesonovy-Kirkhamovy (pro $T < 500$ °C) a Pitzerovy (pro $T > 500$ °C) rovnice. Rovnice je platná v teplotním rozmezí 0 – 550 °C a rozsahu tlaků 1 – 5 kbar (Johnson a Norton, 1991). Shock et al. (1992) později Johnsonovu-Nortonovu rovnici (1991) zcela převzali (včetně hodnot všech jejích parametrů) do své práce o termodynamických vlastnostech vodných roztoků za vysokých teplot a tlaků i současné verze softwaru SUPCRT.

3.2.9. Marshallova rovnice

Marshallova rovnice je čistě empirickou rovnicí, navrženou pomocí nelineární regrese dostupných experimentálních dat (Fernández et al., 1997). Využívá vzájemné lineární závislosti logaritmu dielektrické konstanty vody (ε), resp. její dielektrické susceptibility ($\varepsilon - 1$), a logaritmu hustoty vody (ρ) za konstantní teploty (Yeatts et al., 1971). Tuto závislost můžeme zapsat jako:

$$\log(\varepsilon - 1) = A + B \cdot \log \rho, \quad (3.19)$$

kde A a B jsou numerické konstanty získané regresí z experimentálních dat. Tento přístup umožnil Marshallovi (2008) po zavedení teplotně závislých parametrů A a B extrapolaci do teplotně tlakových podmínek s nedostatečným zastoupením, popř. absencí experimentálních dat. Oproti Fernándezově rovnici (IAPWS) má platnost až do teplot 1000 °C a tlaků do 16 kbar:

$$\log(\varepsilon - 1) = Y[C + (S - 1)\log \rho] + D + \log \rho, \quad (3.20)$$

kde

$$Y = \frac{1}{(1 + 0,0012 / \rho^2)}, \quad (3.21a)$$

$$C = 0,4117 + \frac{366,6}{T} + \frac{1,491 \cdot 10^5}{T^2} + \frac{9,190 \cdot 10^6}{T^3}, \quad (3.21b)$$

$$D = 0,290 + \frac{275,4}{T} + \frac{0,3245 \cdot 10^5}{T^2}, \quad (3.21c)$$

$$S = \left[\frac{\partial \log(\varepsilon - 1)}{\partial \log \rho} \right]_T = 1,667 - \frac{11,41}{T} - \frac{3,526 \cdot 10^4}{T^2}, \quad (3.21d)$$

kde T je teplota v Kelvinech, ρ je hustota vody.

Pro hustoty vody mezi $0,25 \text{ g cm}^{-3}$ až více než $1,1 \text{ g cm}^{-3}$, se člen Y rovná jedné a rovnice (3.20) se zjednodušuje do tvaru:

$$\log(\varepsilon - 1) = M + S \cdot \log \rho, \quad (3.22a)$$

kde

$$M = 0,7017 + \frac{642}{T} + \frac{1,167 \cdot 10^5}{T^2} + \frac{9,190 \cdot 10^6}{T^3}. \quad (3.22b)$$

3.2.10. Sunova-Dubessyho rovnice

Sun a Dubessy použili výběr experimentálních dat z práce Uematsu a Franka (1980) a vytvořili empirickou rovnici, kde dielektrická konstanta vody je funkcí teploty T a tlaku P . Platí:

$$\begin{aligned} \varepsilon = & c_1 + c_2 P + c_3 P^2 + (c_4 + c_5 P + c_6 P^2) T + (c_7 + c_8 P + c_9 P^2) T^2 \\ & + c_{10} P T^{-1} + c_{11} T^3, \end{aligned} \quad (3.23)$$

kde c_1 až c_{11} jsou číselné konstanty. Sunova-Dubessyho rovnice má autory deklarovanou platnost v teplotním rozmezí $273 - 573 \text{ K}$ a rozmezí tlaků $0 - 1 \text{ kbar}$ (Sun a Dubessy, 2012).

3.2.11. Platnost rovnic pro výpočet dielektrické konstanty vody v teplotně tlakovém prostoru

Odvození a rozsah platnosti rovnic pro dielektrickou konstantu vody (tab. 3.1) byly značně omezeny malým teplotně tlakovým rozsahem a počtem experimentálních dielektrických dat, především za tlaků vyšších než první kilobary. Také proto většina zde uváděných rovnic vznikla až v devadesátých letech a později – s rozvojem experimentálních studií dielektrických vlastností vody. Některé starší rovnice s vhodnou funkční formou (např. Franckova (1990), kap. 3.2.5; Uematsuova-Franckova (1980), kap. 3.2.8) byly později jinými autory překalibrovány s využitím novějších experimentálních dat, sahajících do vyšších teplotně tlakových podmínek (např. Johnson a Norton, 1991; Sverjensky et al., 2014).

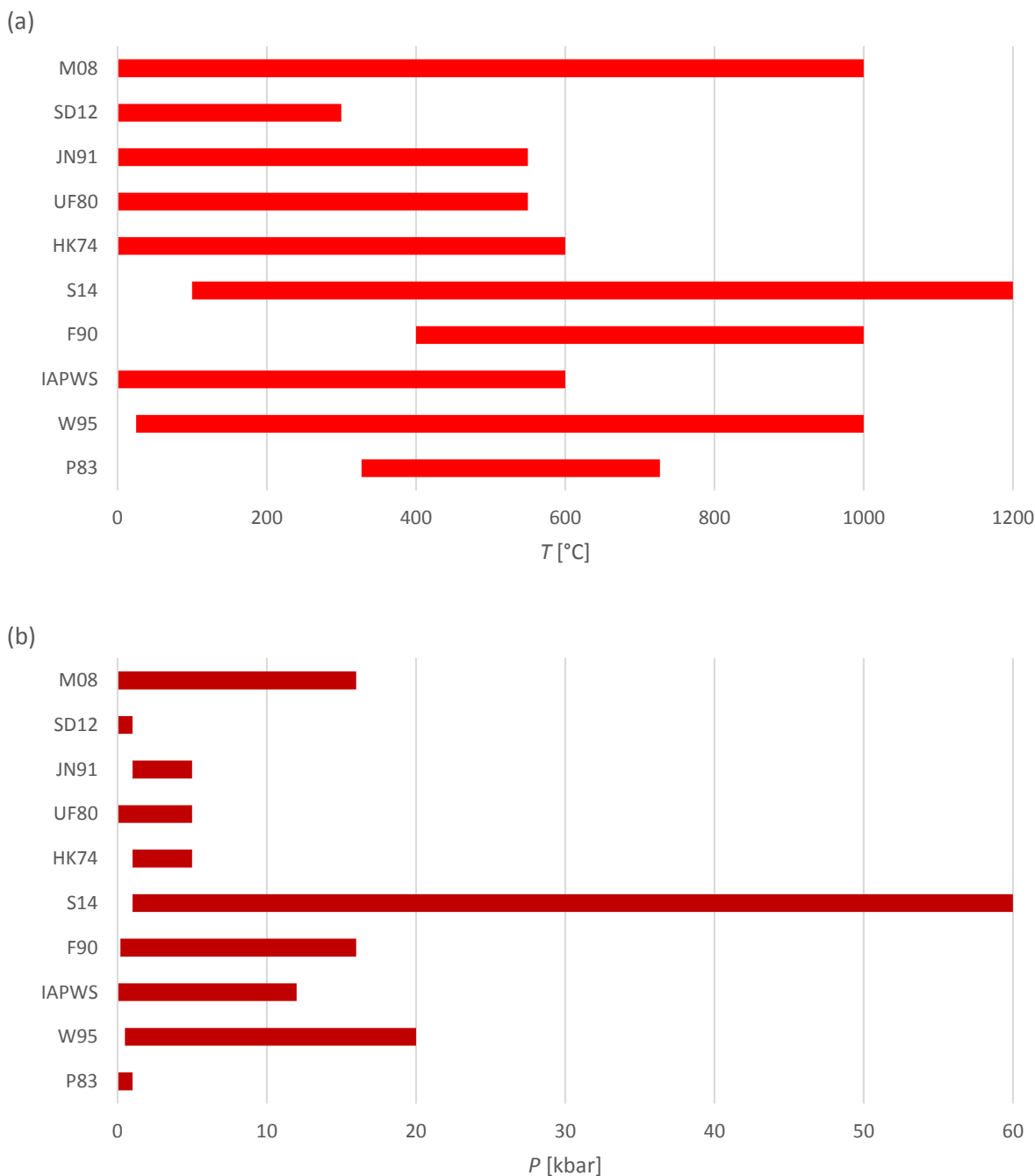
Tab. 3.1. Rozsah platnosti rovnic pro výpočet dielektrické konstanty uváděný jejich autory.

Rovnice	T_{\min} [°C]	T_{\max} [°C]	P_{\min} [kbar]	P_{\max} [kbar]
P83	327	727	0,001	1
W95	25	1000	0,5	20
IAPWS	-35	600	0,001	12
F90	400	1000	0,2	16
S14	100	1200	1	60
HK74	0	600	1	5
UF80	0	550	0	5
JN91	0	550	1	5
SD12	0	300	0	1
M08	-35	1000	0,001	16

Zkratky: S14 (Sverjensky et al., 2014); SD12 (Sun a Dubessy, 2012); M08 (Marshall, 2008); IAPWS (Fernandéz et al., 1997); W95 (Wasserman et al., 1995); JN91 (Johnson a Norton, 1991; později převzato Shock et al., 1992); F90 (Franck et al., 1990); P83 (Pitzer, 1983); UF80 (Uematsu a Franck, 1980); HK74 (Helgeson a Kirkham, 1974).

Stejně jako u rovnic pro výpočet objemových vlastností vody je dalším limitujícím faktorem i samotná funkční forma rovnice, a z ní vyplývající možnost jejich extrapolace do oblastí bez experimentálních dat. Zejména delší polynomiální formy (např. Helgeson a Kirkham, 1974) mají tendenci s rostoucí extrapolací ztrácet svůj fyzikálně smysluplný trend a oscilovat. Objev lineárního vztahu mezi logaritmem dielektrické konstanty vody a logaritmem její hustoty (Yeatts et al., 1971) umožnil Marshallovi (2008) a Sverjenskému et al. (2014) uspokojivou extrapolaci do vysokých tlaků (až 60 kbar; Sverjensky et al., 2014).

Na obr. (3.1) je znázorněn teplotní (a) a tlakový (b) rozsah platnosti rovnic pro dielektrickou konstantu vody deklarovaný autory. Polovina uvedených rovnic je použitelná jen při teplotách nepřesahujících 600 °C (Uematsu a Franck, 1980; Helgeson a Kirkham, 1974; Johnson a Norton, 1991; Fernandéz et al., 1997 (IAPWS); Sun a Dubessy, 2012). Při teplotách nad 1000 °C má deklarovanou platnost pouze Sverjenského rovnice do 1200 °C (Sverjensky et al., 2014; kap. 3.2.6). Teplotní rozsah platnosti tedy pokrývá podmínky většiny hydrotermálních, magmatických a metamorfních procesů. Omezená kalibrace tlaku u poloviny rovnic neumožňuje výpočet dielektrické konstanty vody při tlacích vyšších než 5 kbar (Uematsu a Franck, 1980; Helgeson a Kirkham, 1974; Pitzer, 1983; Johnson a Norton, 1991; převzato Shock et al., 1992; Sun a Dubessy, 2012; Dolejš, 2013). Při tlacích nad 20 kbar je platná pouze nejnovější z nich, Sverjenského rovnice (Sverjensky et al., 2014; kap. 3.2.6).



Obr. 3.1. Teplotní (a) a tlakový (b) rozsah platnosti rovnic pro dielektrickou konstantu uváděný autory.

Zkratky: M08 (Marshall, 2008); SD12 (Sun a Dubessy, 2012); JN91 (Johnson a Norton, 1991; později převzato Shock et al., 1992); UF80 (Uematsu a Franck, 1980); HK74 (Helgeson a Kirkham, 1974); S14 (Sverjensky et al., 2014); F90 (Franck et al., 1990); IAPWS (Fernandéz et al., 1997); W95 (Wasserman et al., 1995); P83 (Pitzer, 1983).

3.3. Výpočet dielektrické konstanty vody v teplotně tlakovém prostoru

Výše představené rovnice jsme, až na jedinou (Sun a Dubessy, 2012), podrobili dalšímu testování (tab. 3.2). Pro studium chování dielektrické konstanty vody jsme použili pět teplotně

tlakových trendů shodných s kap. 2.7: (i) za konstantního tlaku 1 kbar; (ii) při izotermickém stlačování vody za teploty 600 °C; (iii) podél geotermie 25 °C kbar⁻¹; (iv) podél geotermie 60 °C kbar⁻¹; (v) podél fázového rozhraní kapalně vody a vodní páry. U rovnic jsme nesledovali pouze jejich schopnost předpovědět dielektrickou konstantu vody při teplotách a tlacích v rozsahu jejich platnosti, ale také jejich chování při extrapolaci mimo teplotně tlakové podmínky jejich kalibrace. Výpočet hodnot dielektrické konstanty byl proveden v prostředí tabulkového editoru MS Excel.

Vyřazena ze srovnání byla pouze Sunova-Dubessyho rovnice (Sun a Dubessy, 2012; kap. 3.2.9), a to kvůli příliš úzkému deklarovanému teplotnímu a tlakovému rozsahu platnosti pro naše modelové podmínky a selhávání i při malých extrapolacích za horní hranici jejího teplotního rozsahu platnosti (300 °C), resp. předpovídání fyzikálně nepřipustných hodnot dielektrické konstanty.

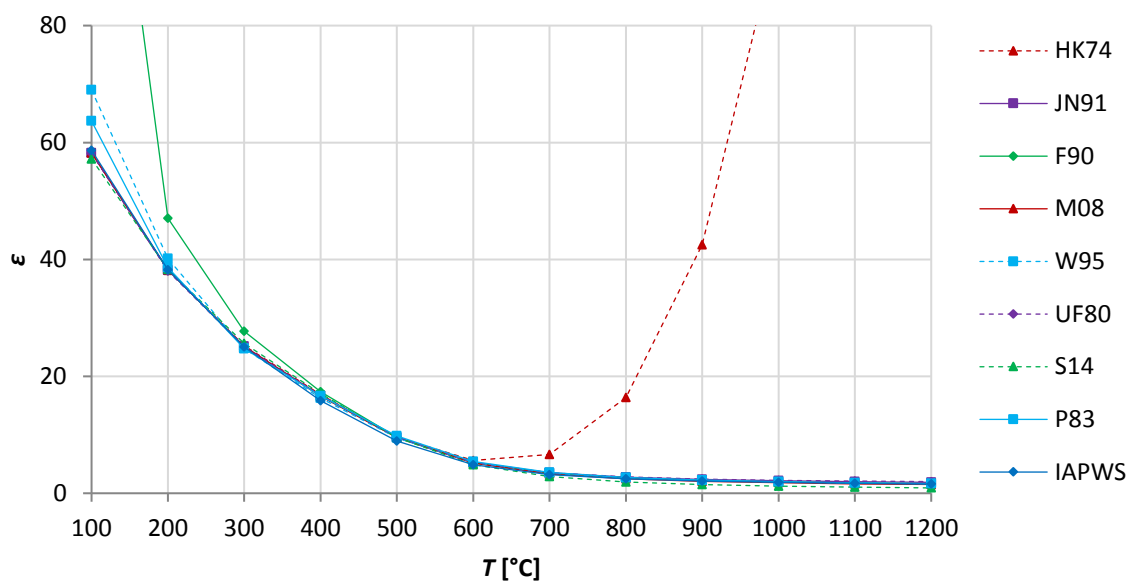
Tab. 3.2. Vybrané rovnice pro dielektrickou konstantu vody, včetně jejich zkratk a referencí.

Rovnice	Zkratka	Reference	Kapitola
Pitzerova	P83	Pitzer, 1983	3.2.2
Wassermanova	W95	Wasserman et al., 1995	3.2.3
Fernandézova (IAPWS)	IAPWS	Fernandéz et al., 1997	3.2.4
Franckova	F90	Franck et al., 1990	3.2.5
Sverjenského	S14	Sverjensky et al., 2014	3.2.6
Helgesonova-Kirkhamova	HK74	Helgeson a Kirkham, 1974	3.2.7
Uematsuova-Franckova	UF80	Uematsu a Franck, 1980	3.2.8
Johnsonova-Nortonova-Shockova	JN91S92	Johnson a Norton, 1991; Shock et al., 1992	3.2.8
Marshallova	M08	Marshall, 2008	3.2.10

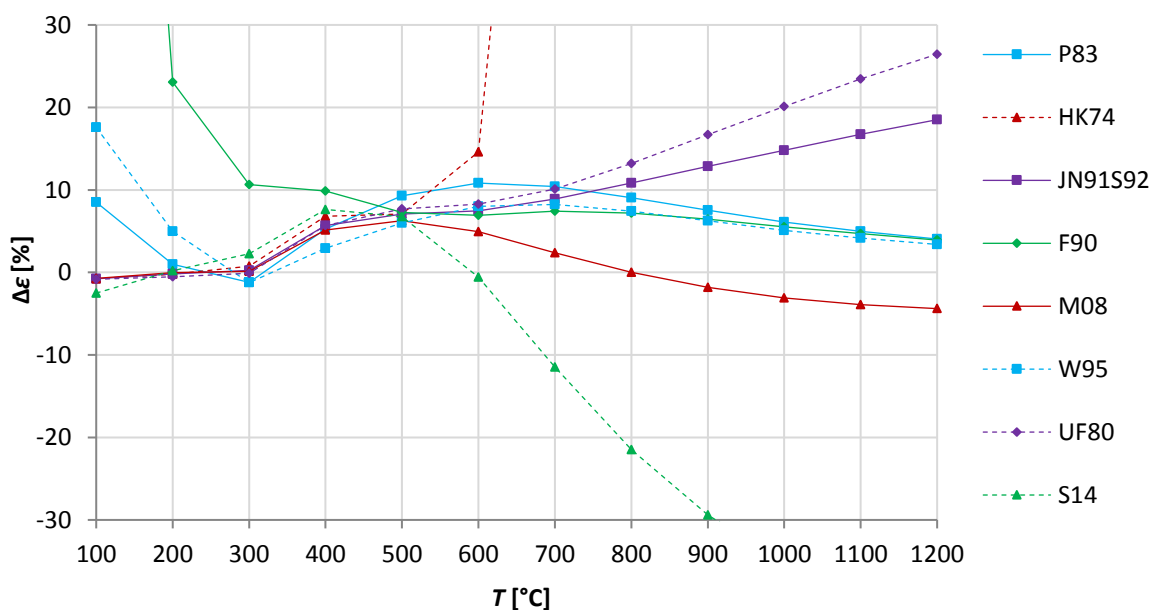
3.3.1. Výpočet dielektrické konstanty jako funkce teploty za tlaku 1 kbar

Izobara za 1 kbar přibližuje podmínky nízkotlakých hydrotermálních, popř. magmatických procesů a chování s nimi spjatých fluidních fází. Molární objem vody za konstantního tlaku 1 kbar s rostoucí teplotou roste (kap. 2.7.1). Na obrázku (3.2a) jsou vyneseny hodnoty dielektrické konstanty vody ϵ při teplotách 100 – 1200 °C a její relativní odchylky od mezinárodního standardu IAPWS $\Delta\epsilon$ (obr. 3.2b). Podle předpovědí většiny rovnic dielektrická konstanta vody s růstem teploty klesá ze zhruba 58 až 70 při 100 °C na zhruba 1,5 až 2,0 při 1200 °C. Zároveň platí, že s rostoucí teplotou dochází asymptotickému přibližování dielektrické konstanty vody k jedné.

(a)



(b)



Obr. 3.2. Dielektrická konstanta vody (a) za tlaku 1 kbar a její relativní odchylky od rovnice IAPWS (b). **Zkratky:** mezinárodní standard (tmavě modře): IAPWS (Fernández et al., 1997); empirické (červeně): HK74 (Helgeson a Kirkham, 1974); M08 (Marshall, 2008); Franckova rovnice a její upravená verze (zeleně): F90 (Franck et al., 1990); S14 (Sverjensky et al., 2014), Uematsuova-Franckova rovnice a její upravená verze (fialově): UF80 (Uematsu a Franck, 1980); JN91S92 (Johnson a Norton, 1991; Shock et al., 1992); rovnice založené na polarizační teorii (světle modře): P83 (Pitzer, 1983); W95 (Wasserman et al., 1995).

Výjimkou jsou Franckova (kap. 3.2.5) a Helgesonova-Kirkhamova rovnice (kap. 3.2.7), které se obě vzdalují od IAPWS dosahují relativních odchylek i vyšších než 100 %. Franckova rovnice v teplotním rozmezí 100 – 300 °C nadhodnocuje velikosti ϵ o 10 % až téměř 150 %,

přičemž velikost odchylky s rostoucí teplotou klesá (obr. 3.2b). Velikosti dielektrické konstanty vody, získané Helgesonovou-Kirkhamovou rovnicí, sledují mezinárodní standard s odchylkou do 15 % až do teploty 600 °C, s dalším růstem teploty relativní odchylky $\Delta\epsilon$ strmě rostou (při teplotách nad 1000 °C nabývají odchylky tisíců až prvních desetitisíců %). K těmto výrazným rozdílům v předpovědích Helgesonovy-Kirkhamovy a Franckovy rovnice dochází v teplotně tlakových podmínkách mimo jejich deklarovanou platnost (tab. 3.1).

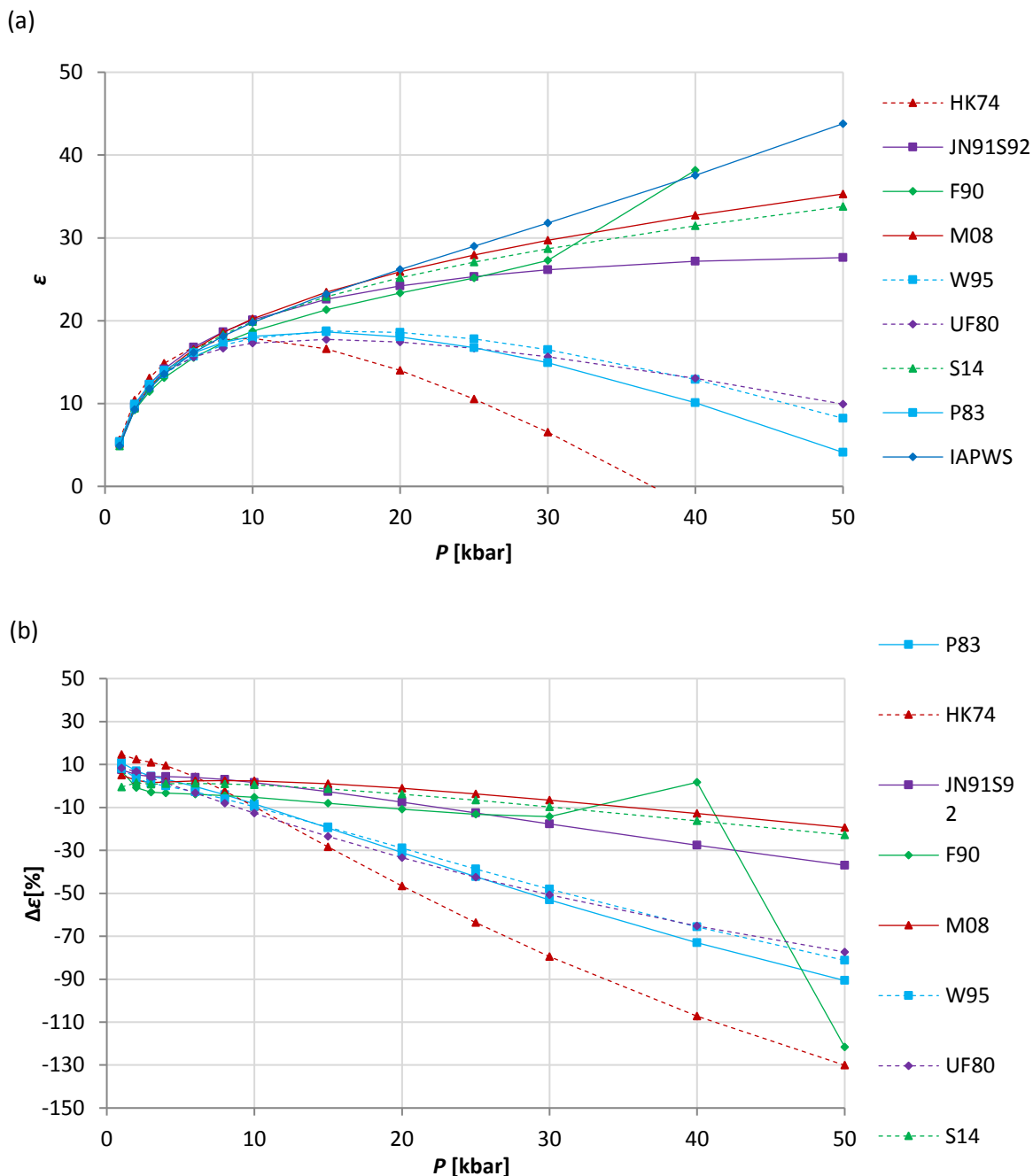
Při teplotách nad 500 °C nastávají s rostoucí teplotou také výrazné rozdíly ve výsledcích získaných ze zbývajících rovnic, zejména Sverjenského rovnice (max. $\Delta\epsilon = -42$ %) a Uematsuovy-Franckovy rovnice (max. $\Delta\epsilon = 26$ %). V těchto podmínkách však ϵ nabývá hodnot mezi zhruba 6 až 1, absolutní odchylky jsou tedy malé. Hodnotám dielektrické konstanty vody předpovězeným IAPWS se v celém teplotním rozmezí nejvíce blíží předpovědi Marshallovy rovnice s max. relativní odchylkou 6,3 %.

3.3.2. Výpočet dielektrické konstanty jako funkce tlaku za teploty 600 °C

Izoterma za 600 °C při tlacích 1 bar až 50 kbar napodobuje podmínky hydrotermálních roztoků magmatické nebo metamorfní povahy, vázaných zejména na subdukční zóny, magmatická tělesa a s nimi spjaté oblasti kontaktní metamorfózy. Molární objem vody za konstantní teploty 600 °C s rostoucím tlakem klesá (kap. 2.7.2). Dielektrická konstanta vody podle předpovědi všech rovnic v rozmezí tlaků 1 bar – 10 kbar roste ze zhruba 4,8 na 20 (obr. 3.3a).

Při tlacích větších než 10 kbar se chování dielektrické konstanty podle predikcí jednotlivých rovnic liší. Stále rostoucí trend vykazují ϵ rovnice IAPWS, Franckova, Marshallova, Sverjenského a Johnsonova-Nortonova-Shockova: za tlaku 50 kbar se výsledné hodnoty ϵ pohybují mezi zhruba 28 (Johnsonova-Nortonova-Shockova) až 44 (IAPWS). Naopak klesající trend ϵ předpovídají rovnice Uematsuova-Franckova, Wassermanova, Pitzerova a Helgesonova-Kirkhamova: za tlaku 50 kbar velikosti dielektrické konstanty dosahují hodnot mezi přibližně 4 (Pitzer, 1983) a 10 (Uematsu a Franck, 1980). Helgesonova-Kirkhamova rovnice předpovídá již za tlaku 40 kbar dielektrické konstantě vody záporné, tj. fyzikálně nepřipustné hodnoty.

Protože rovnice mezinárodního standardu IAPWS předpovídá ve srovnání s ostatními rovnicemi relativně nejvyšší hodnoty dielektrické konstanty vody téměř v celém rozmezí



Obr. 3.3. Dielektrická konstanta vody (a) při teplotě 600°C a její relativní odchylky od rovnice IAPWS (b).

Zkratky: mezinárodní standard (tmavě modře): IAPWS (Fernandéz et al., 1997); empirické (červeně): HK74 (Helgeson a Kirkham, 1974); M08 (Marshall, 2008); Franckova rovnice a její upravená verze (zeleně): F90 (Franck et al., 1990); S14 (Sverjensky et al., 2014), Uematsuova-Franckova rovnice a její upravená verze (fialově): UF80 (Uematsu a Franck, 1980); JN91S92 (Johnson a Norton, 1991; Shock et al., 1992); rovnice kirkwoodovského typu (světle modře): P83 (Pitzer, 1983); W95 (Wasserman et al., 1995).

studovaných tlaků, zejména pak za tlaků vyšších než 10 kbar nabývají relativní odchylky od IAPWS většinou záporných hodnot – v rozmezí prvních % (Marshallova rovnice) až do -130 % (Helgesonova-Kirhamova rovnice; obr. 3.3b). Relativní odchylky dielektrické

konstanty vody od IAPWS, vypočtené podle jednotlivých rovnic, narůstají směrem do vyšších tlaků více méně lineárně. Nejvíce se mezinárodnímu standardu blíží v celém rozsahu Marshallova rovnice, s maximální relativní odchylkou -19,4 % při tlaku 50 kbar.

3.3.3. Výpočet dielektrické konstanty vody podél geotermálního gradientu 25 °C kbar⁻¹

Pro charakterizování dielektrických vlastností hydrotermálních roztoků spjatých se subdukčními zónami, případně subkontinentálním svrchním pláštěm jsme zvolili geotermu 25 °C kbar⁻¹. Molární objem vody podél této teplotně tlakové dráhy mírně klesá (z 16,6 na 14,4 cm³ mol⁻¹ podle IAPWS).

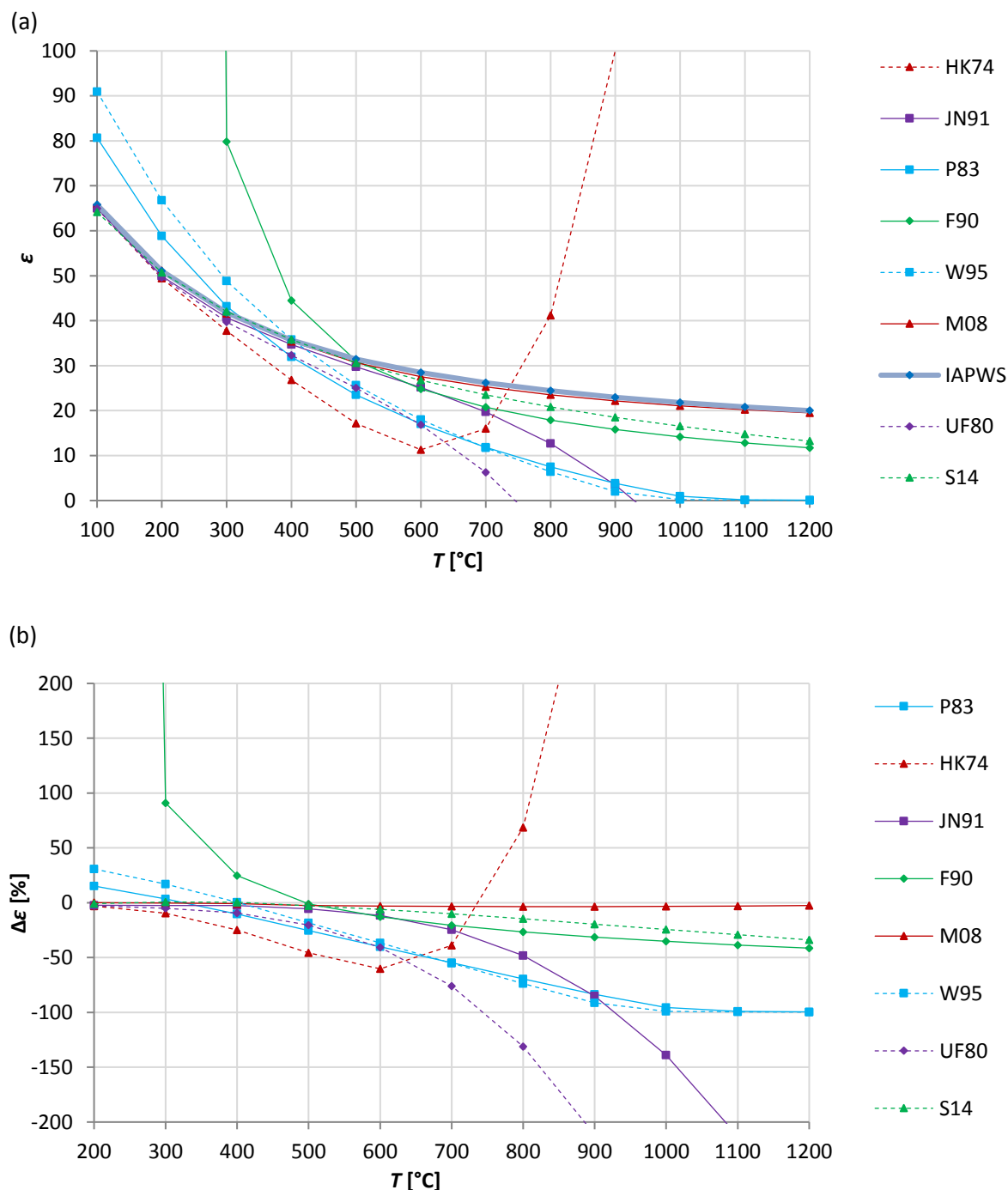
Na obr. 3.4a jsou vyneseny hodnoty dielektrické konstanty, předpovězené jednotlivými rovnicemi, v rozmezí teplot 100 – 1200 °C. Podle mezinárodního standardu IAPWS dielektrická konstanta vody klesá z 64,9 při teplotě 100 °C na 20,0 při 1200 °C. Klesající trend předpovídá i většina ostatních rovnic, s výjimkou Helgesonovy-Kirkhamovy rovnice, která při teplotách nad 600 °C přisuzuje dielektrické konstantě výrazně rostoucí trend a dosahuje relativních odchylek v řádech prvních tisíců procent (obr. 3.4b).

Výrazně se od mezinárodního standardu odchylují také hodnoty vypočtené z Franckovy rovnice při teplotách nižších než 500 °C. V teplotním rozmezí 500 – 1200 °C se s IAPWS zcela rozcházejí také předpovědi Uematsuovy-Franckovy rovnice a z ní odvozené Johnstonovy-Nortonovy rovnice: ve srovnání s IAPWS klesají mnohem rychleji a při teplotách nad 800 °C (Uematsuova-Franckova), resp. 1000 °C (Johnstonova-Nortonova) předpovídají záporné hodnoty dielektrické konstanty vody. Maximální relativní odchylky těchto dvou rovnic dosahují několika set procent (obr. 3.4b). Nejlépe hodnoty dielektrické konstanty vody, vypočtené podle IAPWS, sledují hodnoty předpovězené Marshallovou rovnicí, s max. relativní odchylkou -3,6 %.

3.3.4. Výpočet dielektrické konstanty vody podél geotermálního gradientu 60 °C kbar⁻¹

Geotermální gradient 60 °C kbar⁻¹ jsme využili pro studium dielektrických vlastností vodných roztoků v podmínkách kontinentální zemské kůry, především kontinentálních kolizních oblastí a metamorfních zón barrovienského typu, v teplotním rozmezí 100 – 1200 °C. Molární objem vody v těchto podmínkách roste podle mezinárodního standardu IAPWS ze 17,5 na 18,7 cm³ mol⁻¹. Na obr. 3.5a,b jsou vyneseny hodnoty dielektrické konstanty předpovězené

jednotlivými rovnicemi a jejich relativní odchylky od mezinárodního standardu pro dielektrickou konstantu IAPWS podél geotermálního gradientu 60 °C kbar^{-1} . Můžeme pozorovat podobné trendy vypočtených hodnot ϵ a chování rovnic dielektrické konstanty jako



Obr. 3.4. Dielektrická konstanta vody (a) podél geotermálního gradientu 25 °C kbar^{-1} a její relativní odchylky od rovnice IAPWS (b).

Zkratky: mezinárodní standard (tmavě modře): IAPWS (Fernandéz et al., 1997); empirické (červeně): HK74 (Helgeson a Kirkham, 1974); M08 (Marshall, 2008); Franckova rovnice a její upravená verze (zeleně): F90 (Franck et al., 1990); S14 (Sverjensky et al., 2014), Uematsuova-Franckova rovnice a její upravená verze (fialově): UF80 (Uematsu a Franck, 1980); JN91 (Johnson a Norton, 1991; Shock et al., 1992); rovnice kirkwoodovského typu (světle modře): P83 (Pitzer, 1983); W95 (Wasserman et al., 1995).

podél geotermálního gradientu $25\text{ }^{\circ}\text{C kbar}^{-1}$ (obr. 3.4a). I v současném případě se s předpověďmi IAPWS a dalších rovnic výrazně rozcházejí předpovědi Franckovy rovnice, Helgesonovy-Kirkhamovy rovnice (zejména při teplotách vyšších než $700\text{ }^{\circ}\text{C}$), Uematsuovy-Franckovy a Johnstonovy-Nortonovy rovnice.

Podle mezinárodního standardu IAPWS dielektrická konstanta vody klesá z 60,47 při $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ na 11,92 při $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a platí, že rychlost jejího klesání s růstem teploty klesá. V teplotním rozmezí $100 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ můžeme pozorovat výrazné kladné relativní odchylky dielektrické konstanty vypočtené z Franckovy rovnice (max. $\Delta\epsilon = +371\text{ }\%$ při $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) a Wassermanovy rovnice (max. $\Delta\epsilon = +23\text{ }\%$ při $100\text{ }^{\circ}\text{C}$), jejichž velikost klesá směrem do vyšších teplot.

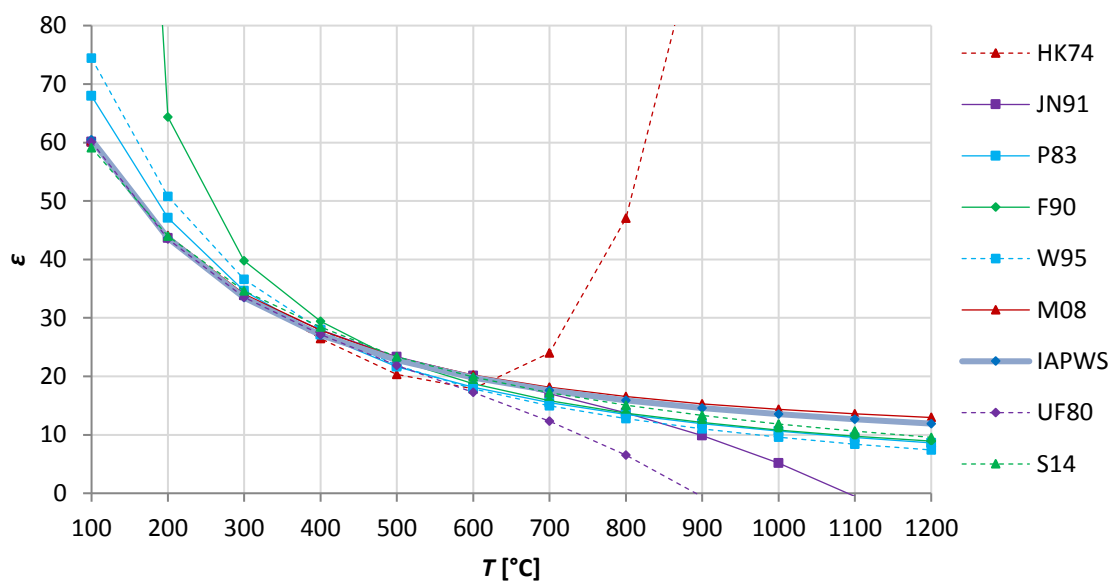
Mezi $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ jsou relativní odchylky dielektrické konstanty od IAPWS, $\Delta\epsilon$, všech studovaných rovnic menší než $13\text{ }\%$. Při teplotách vyšších než $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ s rostoucí teplotou prudce narůstají $\Delta\epsilon$ pro Helgesonovu-Kirkhamovu rovnici, každých $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ zhruba na dvojnásobek přechází hodnoty (max. $\Delta\epsilon = +4900\text{ }\%$ za teploty $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Naopak hodnoty dielektrické konstanty vody vypočtené z Uematsuovy-Franckovy a Johnstonovy-Nortonovy rovnice mají v teplotním rozmezí $600 - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ oproti IAPWS klesající trend. Za vysokých teplot nabývají předpovědi ϵ obou těchto rovnic záporných, tj. fyzikálně nepřipustných hodnot: při teplotě nad $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ podle Uematsuovy-Franckovy, nad $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ podle Johnstonovy-Nortonovy (max. $\Delta\epsilon$ se pohybují v řádech prvních set $\%$). Nejlépe hodnoty předpovězené IAPWS vystihují v celém teplotním rozmezí předpovědi Marshallovy rovnice (maximálně $\Delta\epsilon = 8,8\text{ }\%$).

3.3.5. Výpočet dielektrické konstanty vody podél její křivky varu a kritické izochory

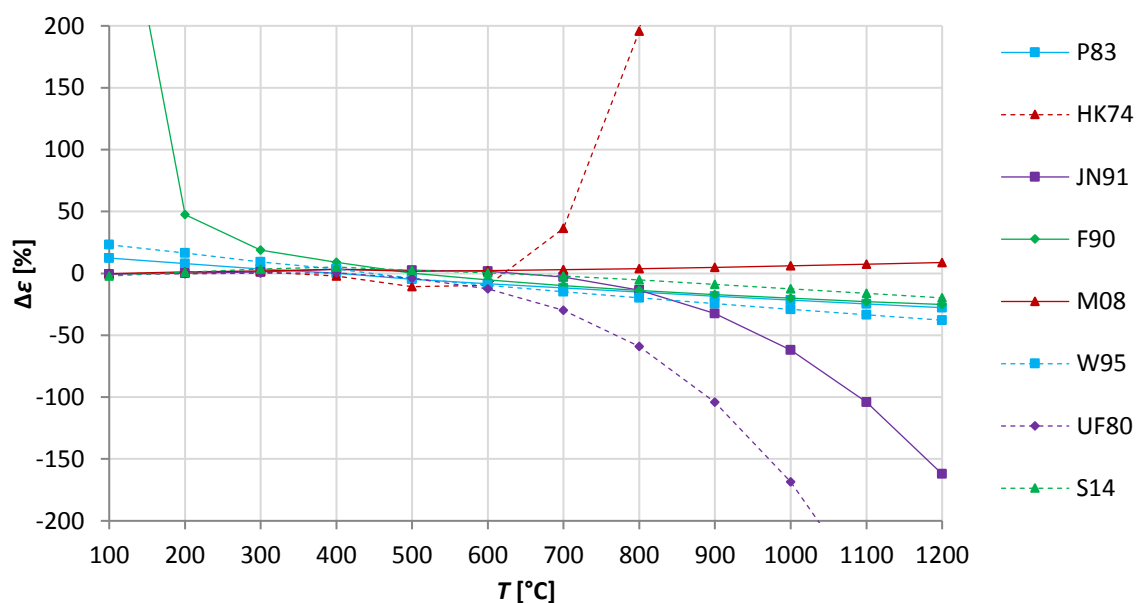
Křivka koexistence vodní páry a kapalné vody je významným prvkem teplotně tlakového prostoru, končící kritickým bodem vody. Kritická izochora představuje množinu bodů stejného molárního objemu, tvořící křivku ve fázovém diagramu vody (obr. 1.1) v oblasti nad jejím kritickým bodem. Studium chování dielektrické konstanty podél obou křivek je důležité pro popis změn dielektrických vlastností vody v blízkosti fázového rozhraní v subkritické oblasti, okolí kritického bodu a nadkritické oblasti. V těchto podmínkách probíhá řada hydrotermálních, geotermálních procesů včetně kondenzace a varu fluid.

Na obr. 3.6 jsou vyneseny hodnoty dielektrické konstanty předpovězené jednotlivými rovnicemi a jejich relativní odchylky od IAPWS v teplotním rozmezí $100 - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

(a)



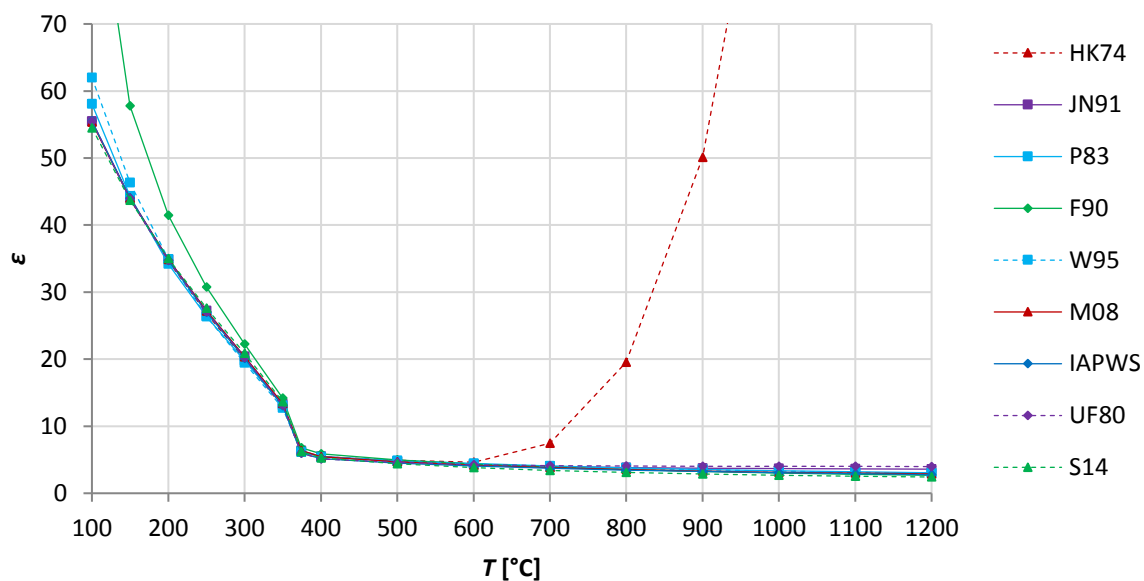
(b)



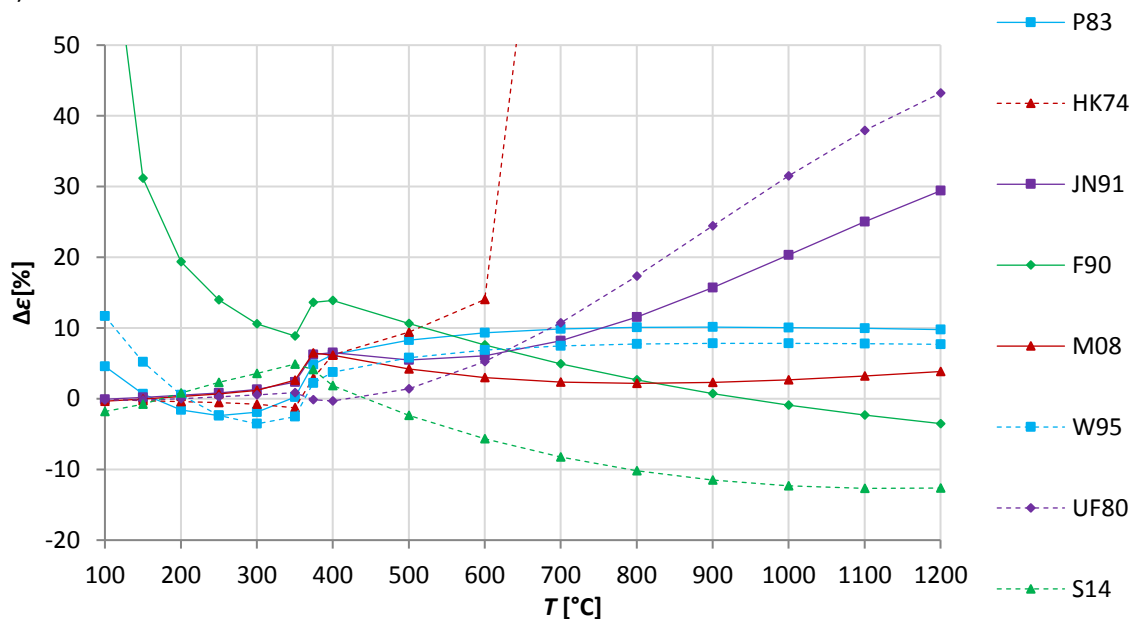
Obr. 3.5. Dielektrická konstanta vody (a) podél geotermálního gradientu 60 °C kbar⁻¹ a její relativní odchylky od rovnice IAPWS (b).

Zkratky: mezinárodní standard (tmavě modře): IAPWS (Fernandéz et al., 1997); empirické (červeně): HK74 (Helgeson a Kirkham, 1974); M08 (Marshall, 2008); Franckova rovnice a její upravená verze (zeleně): F90 (Franck et al., 1990); S14 (Sverjensky et al., 2014), Uematsuova-Franckova rovnice a její upravená verze (fialově): UF80 (Uematsu a Franck, 1980); JN91 (Johnson a Norton, 1991; Shock et al., 1992); rovnice kirkwoodovského typu (světle modře): P83 (Pitzer, 1983); W95 (Wasserman et al., 1995).

(a)



(b)



Obr. 3.6. Dielektrická konstanta vody (a) podél její křivky varu a kritické izochory a její relativní odchylky od rovnice IAPWS (b).

Zkratky: mezinárodní standard (tmavě modře): IAPWS (Fernández et al., 1997); empirické (červeně): HK74 (Helgeson a Kirkham, 1974); M08 (Marshall, 2008); Franckova rovnice a její upravená verze (zeleně): F90 (Franck et al., 1990); S14 (Sverjensky et al., 2014), Uematsuova-Franckova rovnice a její upravená verze (fialově): UF80 (Uematsu a Franck, 1980); JN91 (Johnson a Norton, 1991; Shock et al., 1992); rovnice kirkwoodovského typu (světle modře): P83 (Pitzer, 1983); W95 (Wasserman et al., 1995).

V subkritické oblasti, tj. při teplotách od 100 až 374 °C, těsně pod kritickým bodem vody, hodnoty dielektrické konstanty vodní páry podle všech rovnic klesají. Většina rovnic předpovídá při 100 °C hodnotu ε mezi 55 a 62 ($\Delta\varepsilon < 12\%$), s výjimkou Franckovy rovnice, která přisuzuje ε hodnotu zhruba 97 ($\Delta\varepsilon = 74\%$). S dalším růstem teploty klesá dielektrická konstanta podle všech rovnic na zhruba desetinu, tj. hodnotu mezi 5,1 - 5,9 při teplotě 374 °C, s relativními odchylkami v řádech prvních procent.

V okolí kritického bodu, v rozmezí teplot 374 °C – 400 °C, předpovídá IAPWS nižší hodnoty dielektrické konstanty vody (přibližně 5,99 za $T = 374$ °C a 5,15 za $T = 400$ °C) než většina zbylých rovnic, s výjimkou Uematsuovy-Franckovy rovnice. V tomto teplotním intervalu proto můžeme pozorovat skokový nárůst hodnot relativních odchylek předpovědí některých rovnic (Marshallova, Wassermanova, Pitzerova, Johnstonova-Nortonova, Helgesonova-Kirkhamova, Franckova) od IAPWS až o 4% (obr. 3.6b).

V nadkritické oblasti, podle kritické izochory, dielektrická konstanta vody klesá podle většiny rovnic ze zhruba 5,13 – 5,87 při 400 °C na 2,43 – 3,97 při 1200 °C. Výjimkou je Helgesonova-Kirkhamova rovnice, která jediná předpovídá při teplotách nad 600 °C s rostoucí teplotou strmě rostoucí trend hodnot ε (při teplotě 1200 °C je $\varepsilon = 392,5$). Hodnoty relativních odchylek dielektrické konstanty vody od IAPWS, předpovězené ostatními rovnicemi, mají s růstem teploty podél kritické izochory odlišný trend. Mírné změny trendu až konstantní průběh $\Delta\varepsilon$ předpovídají Pitzerova (max. $\Delta\varepsilon = 10,12\%$), Wassermanova (maximálně $\Delta\varepsilon = 7,84\%$) a Marshallova rovnice (max. $\Delta\varepsilon = 6,17\%$).

Stále klesající trend $\Delta\varepsilon$ s rostoucí teplotou podél izochory mají hodnoty relativních odchylek vypočítané z Franckovy (max. $\Delta\varepsilon = 13,90\%$) a z ní odvozená Sverjenského rovnice (maximálně $\Delta\varepsilon = -12,68\%$). Stejně tak i relativní odchylky získané z Uematsuovy-Franckovy rovnice a její upravené verze Johnstonovy-Nortonovy rovnice mají stejný trend – podél kritické izochory hodnoty $\Delta\varepsilon$ s rostoucí teplotou rostou. Maximální $\Delta\varepsilon$ obou rovnic nabývají: 43,22 % u Uematsuovy-Franckovy a 29,40 % u Johnstonovy-Nortonovy rovnice za teploty 1200 °C.

Nejmenších relativních odchylek od IAPWS, s výjimkou okolí kritického bodu vody dosahují předpovědi Marshallovy rovnice. V okolí kritického bodu vody, při teplotách 374 – 400 °C, se mezinárodnímu standardu nejvíce blíží předpovědi Uematsuovy-Franckovy rovnice, s maximální relativní odchylkou menší než 0,5 %.

3.4. Výpočet Bornovy hydratační energie v teplotně tlakovém prostoru

Bornova hydratační energie vodné specie, G_B , je rozdílem Gibbsových energií studované chemické specie v hydratovaném a nehydratovaném stavu a představuje tak Gibbsovu energii hydratace specie, která tvoří jeden z energetických příspěvků v Helgesonově-Kirkhamově-Flowersově modelu rozpustnosti (Helgeson et al., 1981; Tanger a Helgeson, 1988). Podle rovnice (3.4) je Bornova energie funkcí poloměru a náboje daného iontu, resp. absolutního Bornova parametru ω a dielektrické konstanty vody ϵ . Velikost absolutního Bornova parametru vodné specie, ω , je funkcí poloměru a náboje daného iontu a Avogadrova čísla podle rovnice (3.4):

$$\omega = f(r_i, z). \quad (3.24)$$

Absolutní Bornův parametr dosahuje pro většinu specií nacházejících se v přírodních soustavách hodnot od 0 do 1000 kJ a nezávisí na teplotě a tlaku (např. Helgeson et al., 1981).

Budiž X neznámý ion, resp. chemická specie, blíže neurčeného poloměru a náboje, a budiž ω_X jeho absolutním Bornovým parametrem. Zvolme $\omega_X = 500$ kJ jako střední hodnotu obvyklého rozsahu hodnot Bornova parametru specií v přírodních roztocích. Bornova energie, G_B , potom podle rovnice (3.4) závisí jen na dielektrické konstantě vody, která je dále funkcí její hustoty (např. Dolejš, 2013; kap. 3.2).

Pro studium chování Bornovy energie, G_B , v teplotně tlakovém prostoru jsme zvolili čtyři modelové případy, resp. dráhy v teplotně tlakovém prostoru: (i) za konstantního tlaku 1 kbar; (ii) za konstantní teploty 600 °C; (iii) podél geotermálního gradientu 25 °C kbar⁻¹; (iv) podél geotermálního gradientu 60 °C kbar⁻¹. Míru citlivosti výsledných hodnot Bornovy energie G_B za daných teplotně tlakových podmínek na zvolených rovnicích pro ϵ , ρ , jsme testovali porovnáváním výsledných hodnot G_B , vypočítaných z více modelů pro ϵ a stavových rovnic vody, resp. jejich kombinací. Použili jsme následující stavové rovnice vody: mezinárodní standard IAPWS (kap. 2.5.2; Wagner a Pruss, 2002), Pitzerova-Sternnerova rovnice (kap. 2.5.1; Pitzer a Sterner, 1994) a CORK 98 (kap. 2.2.4; Holland a Powell, 1998). Dále jsme zvolili tyto rovnice pro výpočet dielektrické konstanty vody: mezinárodní standard IAPWS (kap. 3.2.4; Fernández et al., 1997), Marshallova (kap. 3.2.10; Marshall, 2008) a Sverjenského rovnice (kap. 3.2.6; Sverjensky et al., 2014). Všechny tyto rovnice jsme vybrali na základě výsledků jejich testování (kap. 2.7 a 3.3) a citovanosti v odborné literatuře. Z těchto jsme vytvořili sedm kombinací pro testování (tab. 3.3).

Tab. 3.3. Testovací kombinace rovnic pro dielektrickou konstantu, ϵ , a hustotu vody, ρ , použité pro výpočet Bornovy energie, včetně jejich referencí.

Kombinace (zkratka)	ρ (reference)	ϵ (reference)
ρ IAPWS, ϵ IAPWS	Wagner a Pruss, 2002	Fernandéz et al., 1997
ρ IAPWS, ϵ M08	Wagner a Pruss, 2002	Marshall, 2008
ρ IAPWS, ϵ S14	Wagner a Pruss, 2002	Sverjensky et al., 2014
ρ PS94, ϵ M08	Pitzer a Sterner, 1994	Marshall, 2008
ρ PS94, ϵ S14	Pitzer a Sterner, 1994	Sverjensky et al., 2014
ρ CORK98, ϵ M08	Holland a Powell, 1998	Marshall, 2008
ρ CORK98, ϵ S14	Holland a Powell, 1998	Sverjensky et al., 2014

Bornova energie propaguje jako jeden z energetických příspěvků do celkové Gibbsovy energie rozpouštění, která následně určuje rovnovážnou konstantu rozpouštění. Pro lepší představu o významu Bornovy energie byly její hodnoty přepočteny na dekadické logaritmy odpovídající rovnovážné konstanty podle vztahu:

$$\log K = \frac{-G_B}{RT \ln 10}, \quad (3.25)$$

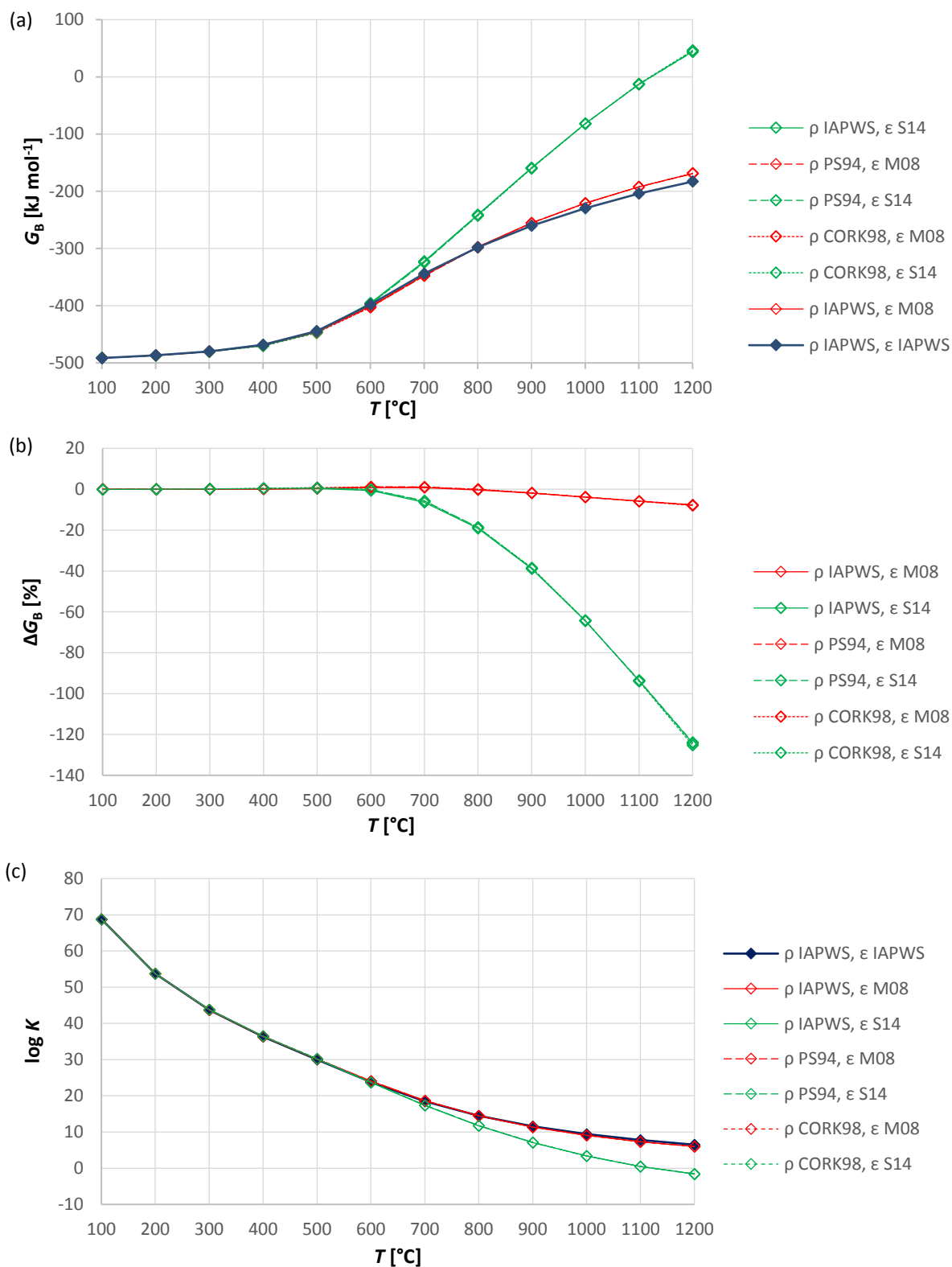
kde R je univerzální plynová konstanta a T je teplota v Kelvinech.

3.4.1. Výpočet Bornovy energie jako funkce teploty za konstantního tlaku 1 kbar

Na obr. 3.6a,b jsou vyneseny hodnoty Bornovy energie (G_B) pro $\omega = 500 \text{ kJ mol}^{-1}$ univerzálního iontu X, vypočítané z hodnot ρ , ϵ v kombinacích dle tab. 3.3. Za konstantního tlaku 1 kbar Bornova energie G_B podle předpovědí IAPWS s růstem teploty roste z -492 kJ mol^{-1} při $100 \text{ }^\circ\text{C}$ na -183 kJ při $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, tedy přibližně o 300 kJ mol^{-1} . V teplotním rozmezí $100 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ jsou si hodnoty G_B vypočtené ze všech testovacích kombinací téměř rovny, s relativními odchylkami v rozmezí $0,001 - 1,2 \%$. Při teplotách vyšších než $600 \text{ }^\circ\text{C}$ pro předpovědi G_B ve všech kombinacích ρ a ϵ platí, že jejich relativní odchylky od $G_{B,\rho \text{ IAPWS}, \epsilon \text{ IAPWS}}$ rostou s rostoucí teplotou. Hodnoty $G_{B,\rho \text{ IAPWS}, \epsilon \text{ S14}}$, $G_{B,\rho \text{ CORK98}, \epsilon \text{ S14}}$ a $G_{B,\rho \text{ PS94}, \epsilon \text{ S14}}$ se od $G_{B,\rho \text{ IAPWS}, \epsilon \text{ IAPWS}}$ vypočítaného z rovnic mezinárodního standardu odchylují nejvíce a jejich relativní odchylky dosahují až 125% (při teplotě $1200 \text{ }^\circ\text{C}$).

Můžeme pozorovat, že rozdíly v předpovědích G_B závisí na zvoleném modelu pro dielektrickou konstantu, nikoliv na objemových vlastnostech vody. Stejně trendy v odchylkách můžeme v tomto teplotním rozmezí pozorovat i na obr. 3.2.

Z vyhodnocení různých testovacích kombinací rovnic pro ρ , ϵ (tab. 3.3) $\log K$ za konstantního tlaku 1 kbar s růstem teploty klesá (podle IAPWS z přibližně 68,80 na 6,49). Rozhodující vliv



Obr. 3.6. Bornova energie jako funkce teploty za konstantního tlaku 1 kbar (a), její relativní odchylky od mezinárodního standardu IAPWS (b) a rovnovážná konstanta, vyjádřená jako $\log K$ (c).

Zkratky: stavové rovnice vody: IAPWS (Wagner a Pruss, 2002); CORK98 (Holland a Powell, 1998); PS94 (Pitzer a Sterner, 1994); rovnice dielektrické konstanty: IAPWS (Fernandéz et. al., 1997); M08 (Marshall, 2008); S14 (Sverjensky et al., 2014).

má model pro dielektrickou konstantu nad modelem pro výpočet objemových vlastností vody, zejména za teplot nad 700 °C.

3.4.2. Výpočet Bornovy energie jako funkce tlaku za konstantní teploty 600 °C

Za konstantní teploty 600 °C Bornova energie G_B iontu X pro $\omega = 500 \text{ kJ mol}^{-1}$ podle předpovědí všech testovacích kombinací ρ , ϵ klesá s růstem tlaku a směrem do vyšších tlaků se tento trend asymptoticky zmírňuje (obr. 3.7a). Za tlaku 1 bar se G_B rovná přibližně -400 kJ mol^{-1} a v rozmezí 1 bar – 50 kbar klesne přibližně o 85 až 90 kJ mol^{-1} , v závislosti na odlišných hodnotách předpovědí ρ a ϵ . Relativní odchylky ΔG_B (obr. 3.7b) se v celém rozmezí tlaků pohybují mezi 0,01 % – 1,2 %.

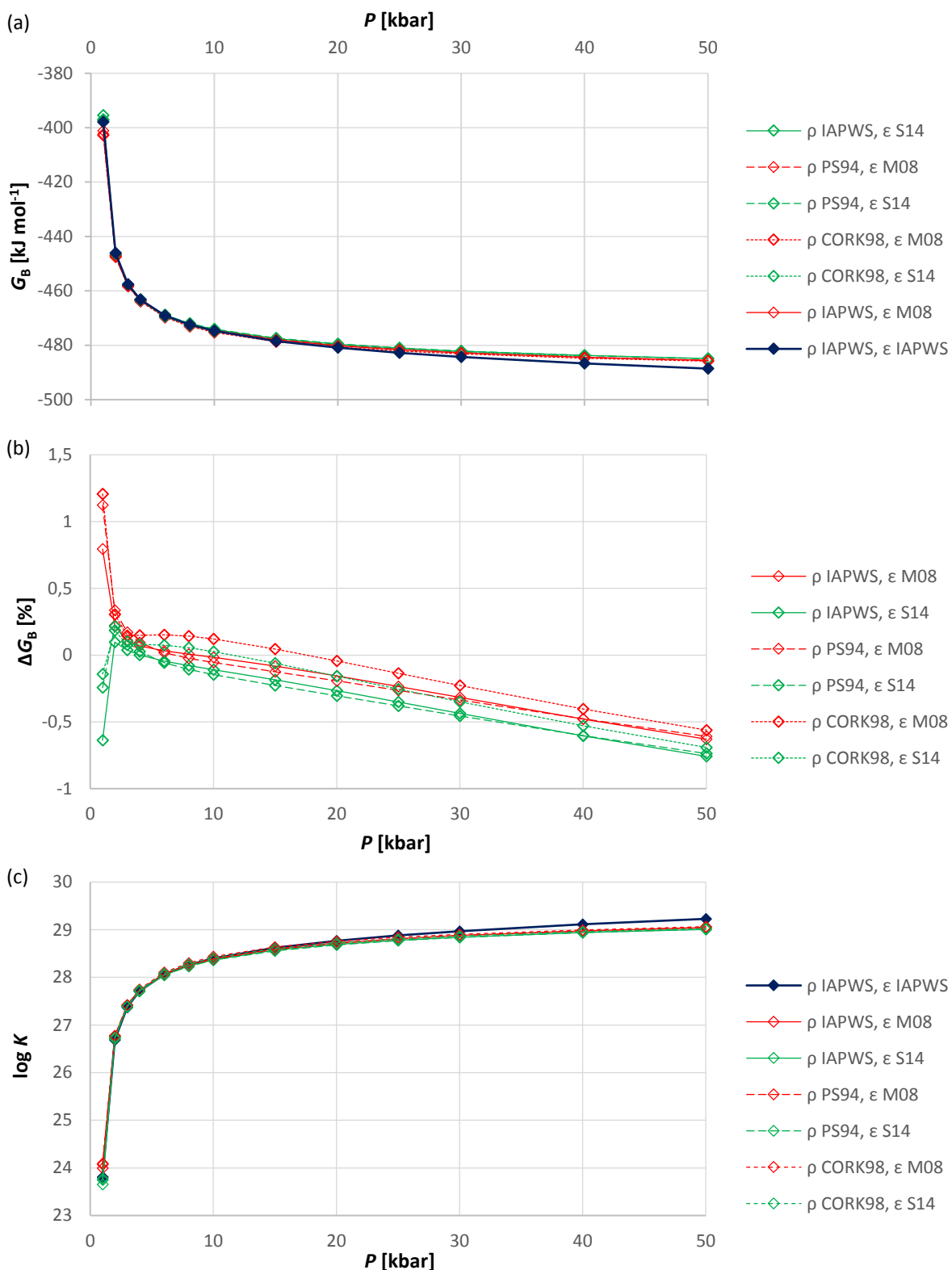
I při takto malých relativních odchylkách lze pozorovat výrazně větší citlivost výsledné hodnoty G_B na hodnotu dielektrické konstanty vody než na hodnotu její vnitřní funkce – hustoty vody.

Hodnoty $\log K$ se pohybují od cca 23,66 – 24,09 za tlaku 1 bar do 29,00 – 29,06 za tlaku 50 kbar (obr. 3.7c). Rychlost nárůstu těchto hodnot se směrem do vyšších tlaků snižuje. Převažuje vliv rovnic pro dielektrickou konstantu nad vlivem rovnic pro výpočet objemových vlastností vody.

3.4.3. Výpočet Bornovy energie podél teplotně tlakového gradientu 25 °C kbar⁻¹

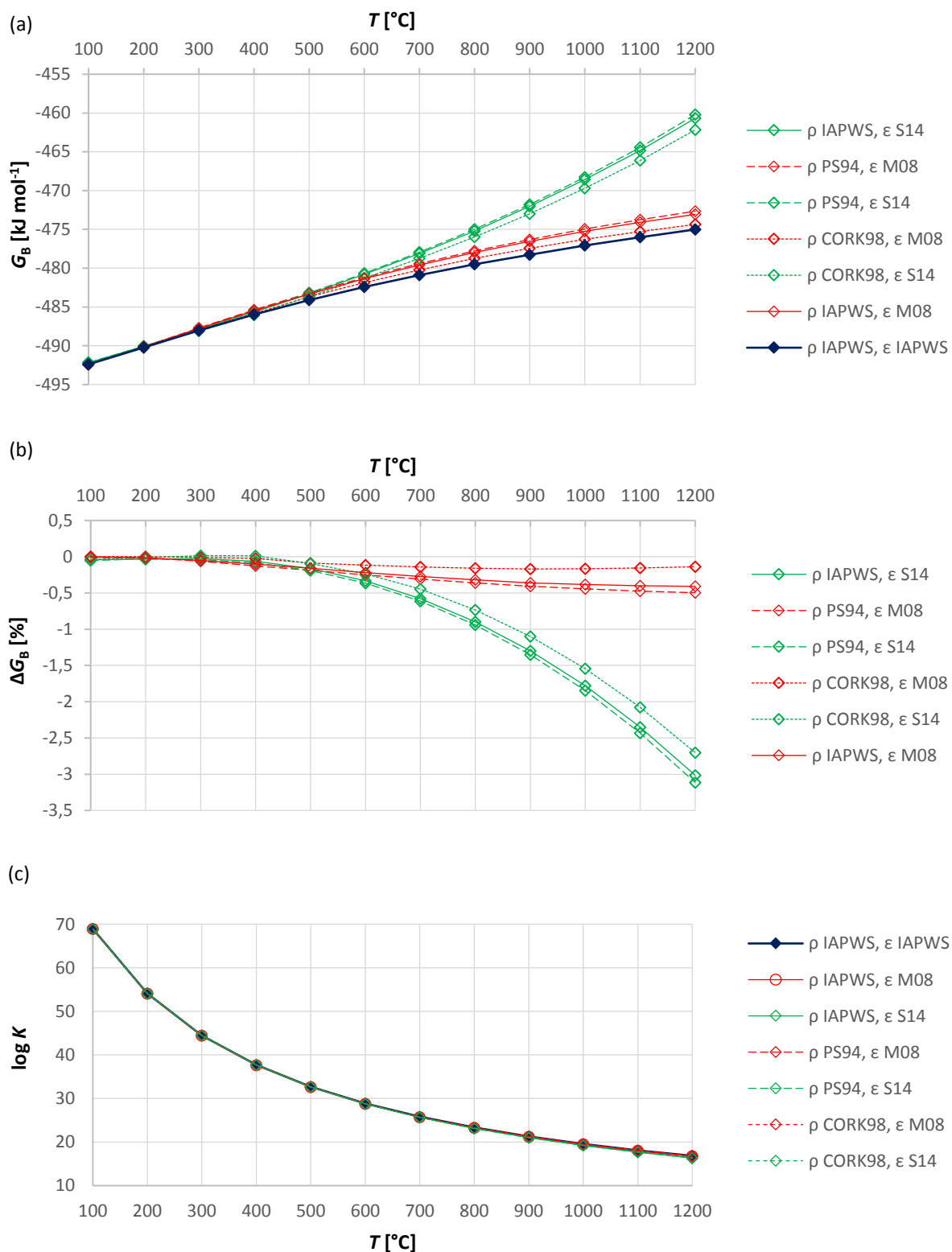
Na obr. 3.8 jsou vyneseny hodnoty Bornovy energie pro $\omega = 500 \text{ kJ mol}^{-1}$ podél teplotního gradientu 25 °C kbar⁻¹, vypočtené pomocí všech vybraných testovacích kombinací hustoty vody a její dielektrické konstanty. Podle testovací kombinace ρ IAPWS, ϵ IAPWS Bornova energie roste z přibližně -492 kJ při teplotě 100 °C na -475 kJ mol^{-1} při 1200 °C, a tento růst má do 400 °C téměř lineární trend. O zhruba 0,1 – 0,5 % vyšší hodnoty G_B byly získány tam, kde dielektrická konstanta vody je vypočítána pomocí Marshallovy rovnice (Marshall, 2008) a relativní odchylky jsou v tomto rozmezí vyšší směrem do vyšších teplotně tlakových podmínek (obr. 3.8b).

Hodnoty Bornovy energie tam, kde byla dielektrická konstanta počítána pomocí Sverjenského rovnice (Sverjensky et al., 2014), jsou při teplotách vyšších než 600 °C oproti G_B , ρ IAPWS, ϵ IAPWS vyšší. Tyto relativní odchylky narůstají s růstem teploty a tlaku (max. $\Delta G_B \approx -3 \%$ při



Obr. 3.7. Bornova energie jako funkce tlaku za konstantní teploty 600 °C (a), její relativní odchylky od mezinárodního standardu IAPWS (b) a rovnovážná konstanta, vyjádřená jako $\log K$ (c).

Zkratky: stavové rovnice vody: IAPWS (Wagner a Pruss, 2002); CORK98 (Holland a Powell, 1998); PS94 (Pitzer a Sterner, 1994); rovnice dielektrické konstanty: IAPWS (Fernández et. al., 1997); M08 (Marshall, 2008); S14 (Sverjensky et al., 2014).



Obr. 3.8. Bornova energie podél teplotního gradientu 25 °C kbar⁻¹ (a), její relativní odchylky od mezinárodního standardu IAPWS (b) a rovnovážná konstanta, vyjádřená jako $\log K$ (c).

Zkratky: stavové rovnice vody: IAPWS (Wagner a Pruss, 2002); CORK98 (Holland a Powell, 1998); PS94 (Pitzer a Sterner, 1994); rovnice dielektrické konstanty: IAPWS (Fernández et. al., 1997); M08 (Marshall, 2008); S14 (Sverjensky et al., 2014).

1200 °C), z nichž nejmenší relativní odchylky od hodnot $G_{B, \rho}$ IAPWS, ε IAPWS mají hodnoty $G_{B, \rho}$ CORK98, ε S14 (obr. 3.8b).

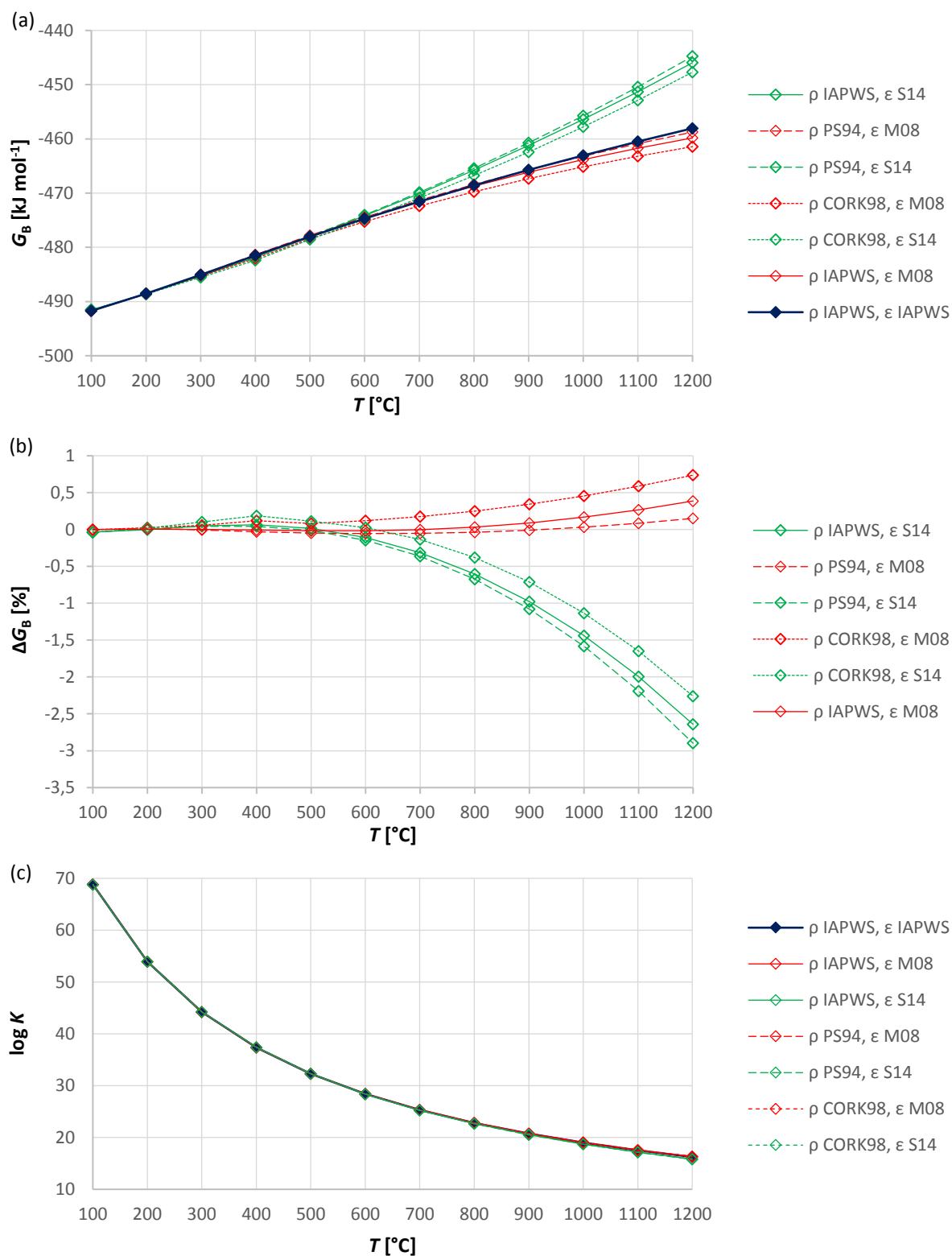
Hodnoty $\log K$ podle předpovědí všech testovacích kombinací klesají z přibližně 69,89 – 69,93 při 100 °C na přibližně 16,32 – 16,84 při 1200 °C a platí, že rychlost poklesu jejich hodnot s rostoucí teplotou a tlakem klesá.

3.4.4. Výpočet Bornovy energie podél teplotně tlakového gradientu 60 °C kbar⁻¹

Chování G_B pro $\omega = 500$ kJ mol⁻¹ podél teplotního gradientu 60 °C kbar⁻¹ (obr. 3.9) se podobá předchozím výsledkům pro teplotní gradient 25 °C kbar⁻¹ (obr. 3.8). V obou případech dochází zprvu při nižších studovaných teplotách k téměř lineárnímu růstu G_B s rostoucí teplotou a tlakem a následně při vyšších teplotách (nad 500 °C pro gradient 25 °C kbar⁻¹, nad 600 °C pro gradient 60 °C kbar⁻¹) k rozdělení křivek hodnot G_B na základě použité rovnice pro dielektrickou konstantu vody (obr. 3.8, 3.9). Celková absolutní změna velikosti G_B podél obou teplotních gradientů v teplotním rozmezí 100 – 1200 °C dosahuje prvních desítek kJ.

Podle předpovědí standardů IAPWS roste $G_{B, \rho}$ IAPWS, ε IAPWS ze -492 kJ mol⁻¹ při 100 °C na -458 kJ mol⁻¹ při 1200 °C. Při teplotách do 600 °C se relativní odchylky předpovědí všech testovacích kombinací pohybují v intervalu kolem 0,2 % (obr. 3.9b). Při teplotách nad 600 °C mírně narůstají relativní odchylky při použití Marshallovy rovnici (Marshall, 2008) pro dielektrickou konstantu vody (max. +0,7 % při 1200 °C). Výrazně strmější nárůst relativních odchylek Bornovy energie s rostoucí teplotou a tlakem můžeme pozorovat u výsledků založených na Sverjenského rovnici (Sverjensky et al., 2014) pro dielektrickou konstantu vody (max. -2,3 až -2,9 % při 1200 °C v závislosti na použité stavové rovnici vody).

Rovnovážná konstanta, vyjádřená jako $\log K$, klesá podle předpovědi všech testovacích kombinací z přibližně 68,81 – 68,83 při 100 °C na přibližně 15,77 – 16,36 při 1200 °C. Stejně jako v případě teplotně tlakového gradientu 25 °C kbar⁻¹ mírně dominuje vliv použitého modelu pro dielektrickou konstantu nad vlivem rovnice pro objemové vlastnosti vody.



Obr. 3.9. Bornova energie podél teplotního gradientu 60 °C kbar⁻¹ (a), její relativní odchylky od mezinárodního standardu IAPWS (b) a rovnovážná konstanta, vyjádřená jako log K (c).

Zkratky: stavové rovnice vody: IAPWS (Wagner a Pruss, 2002); CORK98 (Holland a Powell, 1998); PS94 (Pitzer a Sterner, 1994); rovnice dielektrické konstanty: IAPWS (Fernández et. al., 1997); M08 (Marshall, 2008); S14 (Sverjensky et al., 2014).

4. Rozpustnost minerálů za vysokých teplot a tlaků:

Výpočetní metodika a její aplikace na křemen, korund a kalcit

Složení hydrotermálních roztoků je dáno rovnováhou tohoto fluida s okolním horninovým prostředím, tedy rozpouštěním minerálů toto prostředí tvořících. Jádrem této práce je výpočet rozpustnosti minerálů podle zvolených teplotně tlakových drah pomocí široce používaného Helgesonova-Kirkhamova-Flowersova modelu (Helgeson et al., 1981; Tanger a Helgeson, 1988). Do tohoto výpočtu vstupuje několik proměnných: (i) hustota vody; (ii) dielektrická konstanta vody; (iii) termodynamická data vodných specií. Hlavním cílem bylo určení vzájemného vlivu těchto parametrů na výslednou hodnotu rozpustnosti minerálu a posouzení, na kolik stávající modely umožňují reprodukovat výsledky experimentálních měření rozpustnosti. Tyto modely jsou navíc součástí řady široce používaných termodynamických softwarových balíčků, např. SUPCRT, PERPLE_X a THERIAK (de Capitani et al., 2010; Johnson et al., 1992; Connolly, 2005). Předchozí kapitoly 2.7 a 3.3 ukazují, že samotné hodnoty hustoty a dielektrické konstanty vody jako funkce teploty a tlaku se liší v závislosti na použitém modelu. Pro komplexní analýzu těchto vlivů počítáme rozpustnosti minerálů pro různé kombinace vstupních parametrů (srv. kap. 4.3).

Jedinou současnou alternativu Helgesonova-Kirkhamova-Flowersova modelu představují tzv. hustotní modely (Manning, 1994; Dolejš a Manning, 2010), které však dosud nebyly kalibrovány pro jednotlivé specie.

4.1. Geologický význam rozpustnosti minerálů

Pro jakékoli geologické úvahy o interakci minerálů a hydrotermálních fluid je potřeba znát rozpustnost minerálů. Tyto interakce zahrnují zejména chemickou výměnu látek mezi horninovým prostředím a jím procházející fluidní fází, metasomatózu, krystalizaci žilných výplní, popř. loužení. Fluidní fáze, která může být v neustálé lokální rovnováze, způsobuje metasomatózu v teplotním a/nebo tlakovém gradientu, kde dochází ke krystalizaci minerálních fází v pórech horninového prostředí i k náhradě původních minerálních zrn i souvisejícím změnám pH, výměně tepla, změnám mechanických vlastností postižených

litologií a také k objemovým změnám hydrotermálních fluid a hornin (Robb, 2005; Liebscher, 2010; Yardley a Bodnar, 2014).

Chemická stabilita látek, jejich afinita k rozpouštění v hydrotermálním roztoku a způsob jejich přenosu ve vodných roztocích závisí na rozpustnosti minerálů. Rozpustnost je obecně funkcí teploty a tlaku (např. Anderson, 2005; Dolejš a Manning, 2010; Manning, 2013). V důsledku toho proudění hydrotermálních fluid podél teplotního, resp. tlakového gradientu dokonce i v rámci litologicky neměnného prostředí může vést k hydrotermálním změnám podél trajektorie proudění fluid (Ague, 2014).

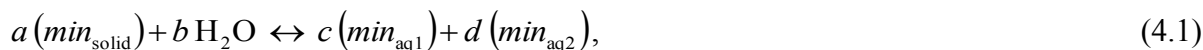
Dalším důležitým faktorem ovlivňujícím rozpustnost minerálů ve vodných roztocích, popř. srážení novotvořených minerálů z těchto roztoků, je míra otevřenosti, resp. uzavřenosti celého systému, ve kterém dochází k hydrotermálním procesům. Otevřeným systémem v takovém případě chápeme jakýkoli systém, ve kterém dochází k neustálé výměně chemických složek a tepla s okolím (Anderson, 2005). V otevřených systémech může docházet k pufrování koncentrací určitých specií na konstantní hodnoty, resp. k jejich neustálému odnosu (přínosu) do zdánlivě nekonečného objemu tohoto systému. Takové úvahy předcházejí jakýmkoli výpočtům rozpustnosti, neboť mají zásadní vliv na výsledné hodnoty celkových ztrát, popř. obohacení studované chemické složky v roztoku.

Pokročilejší znalost a kvantifikace rozpustnosti minerálů v hydrotermálních roztocích pak umožňuje hlubší úvahy o významu a vlivu jiných proměnných, jako je např. objemový průtok fluid, čas, difúze, či pufrací efekt horninových prostředí. Protože hydrotermální roztoky a s nimi spjaté loužící a metasomatické procesy jsou jedny z hlavních mechanismů přenosu chemických prvků v kůře a ve svrchním plášti, pochopení a kvantifikace těchto procesů je klíčem k výzkumu globálních cyklů těchto chemických prvků, zejména kyslíku, vodíku, uhlíku, síry, chloru a dusíku (Bucher a Stober, 2010).

V následujících kapitolách (4.2 – 4.3) bude odvozen aparát umožňující výpočet rozpustnosti a speciace minerálů za zvýšených teplot a tlaků a testováno chování rozpustnosti korundu, kalcitu a křemene v teplotně tlakovém prostoru jako příklad jednoduchých, běžných horninových minerálů, zároveň experimentálně relativně dobře známých.

4.2. Termodynamický popis rozpustnosti minerálů

Rozpouštění a krystalizaci minerálů ve vodných roztocích chápeme nejčastěji jako procesy vedoucí k nastolení termodynamické rovnováhy v systému. Schematicky můžeme takovou rovnováhu mezi vodným roztokem a minerální fází zapsat jako:



kde (\min_{solid}) značí libovolný minerál, (\min_{aq1}) , (\min_{aq2}) jeho vodné specie a symboly a , b , c , d jsou stechiometrické koeficienty této reakce. Daný minerál (\min_{solid}) se může ve vodě rozpouštět na jednu a více vodných specií a dále všechny tyto specie mohou mít mezi sebou další dílčí rovnováhy. Dílčí rovnováhy mezi jednotlivými speciemi pak určují celkovou speciaci v roztoku, tj. celkovou rozpustnost minerálu (\min_{solid}) .

Pokud je systém (rovnice 4.1) v rovnováze, jsou koncentrace (\min_{solid}) , (\min_{aq1}) a (\min_{aq2}) v čase konstantní, tj. reakční rychlost dopředné i zpětné reakce je identická a v systému nedochází k makroskopickým změnám. Při nerovnovážných podmínkách převažuje: (i) rozpouštění (\min_{solid}) a vznik vodných specií (\min_{aq1}) a (\min_{aq2}) – reakce probíhá doprava; (ii) srážení (\min_{solid}) z roztoku a pokles koncentrací (\min_{aq1}) a (\min_{aq2}) – reakce probíhá doleva (Fegley, 2013).

Pro systém v obecném stavu za dané teploty T a tlaku P platí, že změna Gibbsovy energie reakce, $\Delta_r G$, je rovna:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q, \quad (4.2)$$

$$\Delta_r G^0 = \sum G_{\text{prod}}^0 - \sum G_{\text{reakt}}^0, \quad (4.3)$$

kde $\Delta_r G^0$ je standardní Gibbsova energie reakce, R je univerzální plynová konstanta, T je absolutní teplota, Q je reakční kvocient reakce a G_{reakt}^0 a G_{prod}^0 jsou standardní Gibbsovy energie reaktantů a produktů reakce.

Reakční kvocient reakce, Q , je definován jako podíl součinů aktivit reaktantů a produktů, umocněných jejich stechiometrickými koeficienty. Pro rozpouštění (\min_{solid}) ve vodném roztoku, kde vznikají vodné specie (\min_{aq1}) a (\min_{aq2}) , podle rovnice (4.1) platí:

$$Q = \frac{a_{(\min_{\text{aq1}})}^c \cdot a_{(\min_{\text{aq2}})}^d}{a_{(\min_{\text{solid}})}^a \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^b}, \quad (4.5)$$

kde $a_{(min_{solid})}$, a_{H_2O} , $a_{(min_{aq1})}$ a $a_{(min_{aq2})}$ jsou aktivity reaktantů, resp. produktů reakce (4.1) a symboly a , b , c , d jejich stechiometrické koeficienty. Aktivita libovolné chemické specie i , a_i , je definována jako zobecnění koncentrace (Anderson, 2005) pro neideální podmínky reálných směsí (roztoků) jako:

$$a_i = m_i \cdot \gamma_i, \quad (4.6)$$

kde m_i je molální koncentrace této specie a γ_i je její aktivitní koeficient. V případě, že specie i představuje čistou látku, platí, že $a_i = 1$ (Anderson, 2005).

Nachází-li se systém v rovnováze, platí (Ganguly, 2008):

$$\Delta_r G = 0. \quad (4.7)$$

Dosazením za $\Delta_r G$ z rovnic (4.2) a (4.3) dostáváme:

$$\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^0 + RT \ln K = \sum G_{\text{prod}}^0 - \sum G_{\text{reakt}}^0 + RT \ln K, \quad (4.8)$$

kde reakční kvocient Q v rovnovážných podmínkách označujeme jako rovnovážnou konstantu K a platí, že $Q \equiv K$ (rovnice 4.5). Mimo singulární případ rovnovážných podmínek je tedy $Q \neq K$. Je-li reakční kvocient reakce menší než rovnovážná konstanta, $Q < K$, reakce běží doprava (případ *i* výše). Je-li naopak $Q > K$, reakce poběží doleva (případ *ii* výše) (Anderson, 2005).

Vzhledem k tomu, že rovnovážná konstanta K obsahuje ve své definici aktivity (molální koncentrace, rovnice 4.6) produktů, resp. reaktantů dané reakce, lze rovnici (4.10) využít k výpočtu těchto aktivit (molálních koncentrací, rovnice 4.6), a tím i celkové rozpustnosti minerálu (min_{solid}).

Protože rozpouštění minerálu (min_{solid}) může produkovat více rozpuštěných vodných specií obsahujících identickou chemickou komponentu, je nutné pro výpočet celkové rozpustnosti uvažovat příspěvky všech těchto rozpuštěných specií.

Předpokládejme nyní systém obsahující celkem u nezávislých chemických komponent tvořících celkem n specií. Necht' pro $i \in \{1, \dots, u\}$ jsou nyní B_i tyto chemické komponenty a D_j , kde $j \in \{1, \dots, n\}$, jsou tyto specie. Každou specii D_j potom lze vyjádřit jako lineární kombinaci komponent B_1, \dots, B_u , kde poměrné zastoupení těchto komponent v D_j vyjadřují koeficienty y_{ji} . Tyto koeficienty tvoří prvky kompoziční matice \mathbf{Y} , která je typu $u \times n$

a vyjadřuje míru zastoupení chemických komponent v jednotlivých speciích systému. Pro daný systém platí:

$$\vec{d} = \mathbf{Y} \cdot \vec{b} = \begin{pmatrix} D_1 \\ \dots \\ D_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_{11} & \dots & y_{1u} \\ \dots & \dots & \dots \\ y_{n1} & \dots & y_{nu} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} B_1 \\ \dots \\ B_u \end{pmatrix}, \quad (4.9)$$

kde \vec{b} je sloupcový vektor, jehož prvky tvoří komponenty B_i , a \vec{d} je sloupcový vektor, jehož prvky tvoří specie D_j .

Celková molální koncentrace chemické komponenty B_i , mB_i^{tot} , je tudíž rovna sumě součinů molálních koncentrací všech specií, které tuto komponentu v systému obsahují, s koeficienty i -tého sloupce matice \mathbf{Y} :

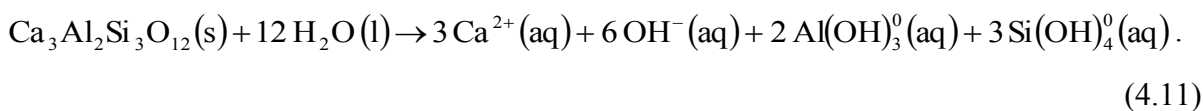
$$mB_i^{\text{tot}} = \sum_{j=1}^n mD_j y_{ji}. \quad (4.10)$$

Ilustrujme nyní aplikaci tohoto přístupu na příkladu rozpouštění minerálu grossularu ve vodném prostředí.

4.2.1. Řešení rozpustnosti minerálů

V této kapitole budeme řešit praktický výpočet rozpustnosti minerálů. Pro ilustraci postupu byl zvolen minerál grossular ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) a byla uvažována jediná rovnice, podle které se minerál rozpouští. Analogický aparát a vstupní modely jsou použity v kapitole (2.3) k výpočtu rozpustnosti ostatních minerálů.

Uvažujme nyní, že rozpouštění grossularu probíhá podle následující rovnováhy:



Rovnicí (4.11) nahradíme schematickou rovnicí (4.1). Použitím rovnic (4.2 – 4.7) získáme rovnici obsahující aktivity produktů a reaktantů:

$$3G_{\text{Ca}^{2+}}^{\circ} + 6G_{\text{OH}^{-}}^{\circ} + 2G_{\text{Al}(\text{OH})_3^0}^{\circ} + 3G_{\text{Si}(\text{OH})_4^0}^{\circ} - G_{\text{grossular}}^{\circ} - G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \\ + RT \ln(a_{\text{Ca}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{OH}^{-}}^6 \cdot a_{\text{Al}(\text{OH})_3^0}^2 \cdot a_{\text{Si}(\text{OH})_4^0}^3) = 0, \quad (4.12)$$

kde $a_{\text{H}_2\text{O}}$ uvažujeme blízkou jedné a kde $G^{\circ}_{\text{Ca}^{2+}}$, $G^{\circ}_{\text{OH}^-}$, $G^{\circ}_{\text{Al}(\text{OH})_3^0}$, $G^{\circ}_{\text{Si}(\text{OH})_4^0}$ jsou standardní Gibbsovy energie produktů reakce (4.11), $G^{\circ}_{\text{grossular}}$ je standardní Gibbsova energie grossularu, $G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ je standardní Gibbsova energie vody a $a_{\text{Ca}^{2+}}$, a_{OH^-} , $a_{\text{Al}(\text{OH})_3^0}$, $a_{\text{Si}(\text{OH})_4^0}$ jsou aktivity produktů reakce (4.11). Protože vodu i grossular uvažujeme jako čisté látky, jsou jejich aktivity v tomto případě rovny jedné. V případě vody touto aproximací zanedbáváme vliv rozpuštěných látek na její chování a předpokládáme velmi nízkou rozpustnost grossularu.

Cílem výpočtu je určení neznámých molálních koncentrací produktů rovnice (4.11), tedy určení speciace vodného roztoku v rovnováze s grossularem. Rovnice (4.12) poskytuje aparát pro výpočet aktivit všech specií, které mohou být s použitím vhodného aktivitního modelu (Anderson, 2005) konvertovány na molální koncentrace (rovnice 4.6). Rovnice (4.12) nicméně poskytuje jen jednu rovnici pro výpočet celkem čtyř neznámých aktivit ($a_{\text{Ca}^{2+}}$, a_{OH^-} , $a_{\text{Al}(\text{OH})_3^0}$, $a_{\text{Si}(\text{OH})_4^0}$). Aktivity (resp. koncentrace) vznikajících produktů však nejsou nezávislé, ale jsou vzájemně svázány stechiometrií reakce (4.11). Zbylé rovnice tak plynou ze zákona zachování hmoty a z poměrů těchto stechiometrických koeficientů. Vyřešením této soustavy rovnic a aplikací vztahu mezi aktivitou a molální koncentrací získáváme molality produktů rovnice (4.11), tj. $m\text{Ca}^{2+}$, $m\text{OH}^-$, $m\text{Al}(\text{OH})_3^0$, $m\text{Si}(\text{OH})_4^0$.

Kýženou celkovou rozpustností minerálu, v tom případě grossuláru, pak bude molalita takové komponenty, jež je pro tento minerál charakteristická a jejíž původ nepředpokládáme v jiném zdroji, upravená o stechiometrii dané rovnice. Pro grossular je takovou složkou Ca^{2+} . Tato specie vzniká podle rovnice (4.11) v molárním poměru 3:1 vzhledem k rozpouštěnému grossularu, a proto jeho molální rozpustnost budiž definována jako $1/3 m\text{Ca}^{2+}$. V komplikovanějších případech mohou být tyto vztahy mezi speciemi a komponentami řešeny pomocí maticového aparátu rovnic (4.9 – 4.10).

Při praktickém řešení výpočtu rozpustnosti tak zůstávají k určení aktivitní koeficienty vodných specií (kap. 4.2.2), aktivita vody (kap. 4.2.3), které se postupně upravují během iteračního řešení rovnic. Gibbsovy energie minerálů (kap. 4.2.4) a vodných specií (kap. 4.2.5) za dané teploty a tlaku, které vstupují do rovnice (4.12), resp. rovnice (4.8) v obecném případě.

4.2.2. Aktivitní koeficienty vodných specií

Aktivitní koeficienty vodných specií, γ , (rovnice 4.6) byly vypočítány pomocí Debyeovy-Hückelovy teorie (např. Helgeson et al., 1981; Anderson, 2005), následujícím rozvojem pro vícesložkové elektrolyty:

$$\log \gamma = -z^2 \left(\frac{A_\gamma \sqrt{I}}{1 + B_\gamma a \sqrt{I}} \right) - \log \left(1 + 0,018 \sum_i m_i \right) + b_\gamma I, \quad (4.13)$$

kde

$$A_\gamma = \frac{\sqrt{2N_A} e^3}{8\pi (\sqrt{\epsilon_0 k})^3} \cdot \sqrt{\frac{\rho^0}{\epsilon_r^3 T^3}}, \quad (4.14a)$$

$$B_\gamma = \sqrt{\frac{2N_A e^2}{\epsilon_0 k}} \cdot \sqrt{\frac{\rho^0}{\epsilon_r T}}, \quad (4.14b)$$

kde I je iontová síla roztoku, z je náboj iontu, m_i je molární koncentrace specie i , a je vzdálenost nejbližšího vzájemného přiblížení iontů, b_γ je Setchénowův rozšiřující člen, který umožňuje využití modelu za vysokých koncentrací, kdy dochází k přechodu ze zasolování do vysolování.

4.2.3. Aktivita vody a její osmotický koeficient

Aktivitu vody, $a_{\text{H}_2\text{O}}$, definujeme (Pitzer, 1995):

$$\ln a_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{m^{\text{tot}} \cdot \phi_w}{55,5602}, \quad (4.15)$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = e^{-\frac{m^{\text{tot}} \phi_w}{55,5602}}, \quad (4.16)$$

kde ϕ_w je osmotický koeficient vody a m^{tot} je součet molárních koncentrací všech vodných specií uvažovaného systému.

Osmotický koeficient vody byl vypočten podle následující rovnice:

$$\phi_w = -\ln 10 \cdot \left(\frac{\Gamma}{0,0180153 \cdot m^{\text{tot}}} - \frac{b_\gamma I}{2} + \sum_{-\infty}^{+\infty} m_i z_i^2 A_\gamma \sqrt{I} \frac{\sigma}{3m^{\text{tot}}} \right), \quad (4.17)$$

kde

$$\Gamma = -\log(1 + 0,0180153 \cdot m^{\text{tot}}), \quad (4.18a)$$

$$\sigma = \frac{3}{a^3 B_\gamma^3 I^{3/2}} \cdot \left(\Lambda - \frac{1}{\Lambda} - 2 \ln \Lambda \right), \quad (4.18b)$$

$$\Lambda = 1 + a B_\gamma \sqrt{I}, \quad (4.18c)$$

kde A_γ , B_γ jsou Debyeovy-Hückelovy koeficienty z rovnice (4.13), b_γ je Setchénowův koeficient, a je vzdálenost největšího přiblížení iontů, m^{tot} je součet molárních koncentrací všech vodných specií, m je molalita dané specie v roztoku a z je její náboj (Helgeson et al., 1981; Fletcher, 1993).

4.2.4. Standardní Gibbsova energie minerálů

Standardní Gibbsovy energie minerálů mohou být získány za zájmové teploty a tlaku pomocí standardních termodynamických databází, např. Helgesona et al. (1978), Gotschalka (1997), Hollanda a Powella (1998; 2011). Vliv teploty na Gibbsovu energii minerálů lze řešit pomocí entropie a tepelné kapacity, c_p , která je aproximována empirickým čtyřčlenným až pětičlenným polynomiálním rozvojem (podle Holland a Powell, 1998):

$$c_p = a + bT + \frac{c}{T^2} + \frac{d}{\sqrt{T}} \quad (4.19)$$

kde T je teplota, a a , b , c , d jsou empirické konstanty. Integrací vztahu (4.19) podle teploty lze získat příspěvek změny teploty ke Gibbsově energii.

Vliv tlaku na standardní Gibbsovu energii pevné fáze byl popsán pomocí stlačitelnosti vypočtené na základě stavové rovnice pro pevné fáze, v našem případě pomocí zjednodušené Birchovy-Murnaghanovy rovnice třetího řádu (Birch, 1947; Holland a Powell, 1998):

$$P = \frac{\kappa}{\kappa'} \left[\left(\frac{V_{1,T}}{V_{P,T}} \right)^{\kappa'} - 1 \right], \quad (4.20)$$

kde $V_{P,T}$ je molární objem za tlaku P a teploty T , $V_{1,T}$ je molární objem za tlaku 1 bar, P je tlak, κ je modul objemové pružnosti a κ' je derivace modulu objemové pružnosti podle tlaku. Pro většinu geologicky významných silikátů a oxidů je $\kappa' \approx 4$. Inverzí vztahu (4.20)

a zavedením teplotní závislosti modulu objemové pružnosti (Holland a Powell, 1996a; Holland a Powell, 1998) lze vyjádřit molární objem přímo jako funkci tlaku:

$$V_{P,T} = V_{1,T} \left[1 - \frac{4P}{\kappa_T + 4P} \right]^{1/4}, \quad (4.21)$$

kde $V_{1,T}$ je molární objem za tlaku 1 bar a κ_T je teplotně korigovaný modul objemové pružnosti a platí, $\kappa_T = \kappa_{298} \cdot [1 - 1,5 \cdot 10^{-4} (T - 298)]$ a κ_{298} je modul objemové pružnosti za teploty 298 K (Holland a Powell, 1996; Holland a Powell, 1998). Integrací vztahu (4.21) podle tlaku získáváme příspěvek stlačitelnosti, resp. změny tlaku ke Gibbsově energii:

$$\int_1^P V_{P,T} dP = \frac{V_{1,T} \kappa_T}{3} \left[\left(1 + \frac{4P}{\kappa_T} \right)^{3/4} - 1 \right]. \quad (4.22)$$

4.2.5. Gibbsova energie vodných specií (Helgesonův-Kirkhamův-Flowersův model)

Standardní parciální Gibbsova energie vodných specií (tj. nabitých iontů a komplexů, neutrálních komplexů, rozpuštěných plynů) se dají vypočítat pomocí speciálních modelů. Za zvýšených teplot a tlaků se pro výpočet standardní Gibbsovy energie vodné specie, $\Delta G_{P,T}$, nejčastěji používá tzv. Helgesonův-Kirkhamův-Flowersův model (zkr. HKF model). Původní koncept Helgesona, Kirkhama a Flowerse z let 1976 – 1981 byl později mnohokrát doplněn (např. Tanger a Helgeson, 1988; Shock et al., 1992).

HKF model je semiempirický a sestává ze tří základních energetických příspěvků:

1. příspěvek za standardního stavu, tj. při teplotě 25 °C a tlaku 1 bar ($\Delta G, S$);
2. elektrostatický příspěvek (Bornova teorie; kap. 3.1);
3. empirický příspěvek (kompenzace rozdílů objemových vlastností a tepelné kapacity teoretických a experimentálních hodnot především za nízkých teplot).

Pro standardní Gibbsovu energii vodné specie za teploty T a tlaku P podle HKF modelu platí:

$$\begin{aligned} \Delta G_{P,T}^o = \Delta G_{P_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}}^o - S_{P_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}}^o (T - T_{\text{ref}}) - c_1 \left[T \ln \frac{T}{T_{\text{ref}}} - T + T_{\text{ref}} \right] + a_1 (P - P_{\text{ref}}) + a_2 \ln \frac{\psi + P}{\psi + P_{\text{ref}}} \\ - c_2 \left\{ \left(\frac{1}{T - \Theta} - \frac{1}{T_{\text{ref}} - \Theta} \right) \frac{\Theta - T}{\Theta} - \frac{T}{\Theta^2} \ln \frac{T_{\text{ref}} (T - \Theta)}{T (T_{\text{ref}} - \Theta)} \right\} + \frac{1}{T - \Theta} \left[a_3 (P - P_{\text{ref}}) + a_4 \ln \frac{\psi + P}{\psi + P_{\text{ref}}} \right] \end{aligned}$$

$$+ \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) - \omega_{P_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}} \left(\frac{1}{\varepsilon_{P_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}}} - 1 \right) + \omega_{P_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}} Y_{P_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}} (T - T_{\text{ref}}), \quad (4.23)$$

kde $\Delta G_{P_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}}$ je Gibbsova energie a $S_{P_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}}$ entropie za standardního stavu, T_{ref} je teplota a P_{ref} tlak za standardního stavu, ω je Bornův parametr, Ψ a Θ jsou tlak a teplota druhého kritického bodu vody ($\Psi = 2600$ bar, $\Theta = 228$ K) a kde $a_1, a_2, a_3, a_4, c_1, c_2, Y$ jsou konstanty specifické pro danou vodnou specii (Helgeson et al., 1981; Shock et al., 1992; Oelkers et al., 1995).

Empirické příspěvky obsažené v rovnici (4.23) lze vyjádřit jako opravu molárního objemu, V° , a tepelné kapacity, c_P (Helgeson et al., 1981; Dolejš, 2013):

$$V^\circ = a_1 + a_2 \frac{1}{\Psi + P} + a_3 \frac{1}{T + \Theta} + a_4 \frac{1}{(T + \Theta)^2}, \quad (4.24a)$$

$$c_P = c_1 + c_2 \frac{1}{(T + \Theta)^2}. \quad (4.24b)$$

Je důležité poznamenat, že za vyšších teplot a tlaků hodnoty obou empirických příspěvků (rovnice 4.24a,b) konvergují k nule. V takovém případě výsledná hodnota Gibbsovy energie sestává téměř výhradně z příspěvků standardní entropie, entalpie a Bornova elektrostatického příspěvku (Dolejš, 2013).

Použitelnost HKF modelu bývá omezována horní hranicí teploty 1000 °C a tlaku 5 kbar a v bezprostředním okolí kritického bodu vody (např. Helgeson et al, 1981; Shock et al, 1992; Dolejš, 2013), v posledních letech však byla jeho platnost rozšířena i do vyšších teplot a tlaků (Facq et al., 2014, Sverjensky et al., 2014, Galvéz et al., 2016).

4.3. Výpočet rozpustnosti minerálů za vysokých teplot a tlaků

Pro další studium jsme zvolili tři v přírodě běžné, geologicky významné minerály, které jsou nositeli zásadních geochemických komponent důležitých pro procesy v zemské kůře i plášti: křemen (qz), korund (cor) a kalcit (cc). Vybrány byly zejména na základě množství dostupných termodynamických dat těchto minerálů a specií, které v roztoku vytváří, a publikovaných rozpustnostních experimentů (tab. 4.1). Pomocí strategie navržené a popsané v kap. (4.2) jsme počítali rozpustnosti minerálů: (i) jako funkci tlaku za konstantní teploty, (ii) jako funkci teploty za konstantního tlaku. Konkrétní hodnoty teploty a tlaku, za kterých

byla rozpustnost studována, byly zvoleny na základě hustoty experimentálních dat podél dané PT dráhy. Výpočet rozpustnosti podle geoterm (viz. kapitola 2 a 3) nebyl pro studované minerály proveden z důvodu nízké hustoty až absence experimentálních dat pro tyto podmínky.

V tab. (4.2) jsou uvedeny uvažované vodné specie, vznikající rozpouštěním křemene, korundu a kalcitu. Tab. (4.2) dále obsahuje reference publikovaných studií a databází, obsahujících nezbytná termodynamická data těchto specií pro výpočty rozpustnosti. Přítomnost jiných vodných specií křemene, korundu a kalcitu v roztoku jsme zanedbali, neboť k nim neexistují termodynamická data a můžeme předpokládat, že ačkoli mohou v roztoku kontinuálně vznikat a zanikat, v čase budou stabilní jen v malých, zanedbatelných koncentracích.

Do výpočtů rozpustnosti podle kap. (4.2) dále vstupují dvě proměnné Helgesonova-Kirkhamova-Flowersova modelu (kap. 4.2.5) – dielektrická konstanta vody ϵ a molární objem V , resp. hustota vody ρ . Obě tyto veličiny lze vypočítat podle rovnic, popsanych v kapitolách (2.2 – 2.6) a (3.2) této práce. Na základě studia chování těchto rovnic (kap. 2.7; 3.3) jsme vybrali tři stavové rovnice vody (IAPWS podle Wagner a Pruss, 2002; CORK98 podle Holland a Powell, 1998; PS94 podle Pitzer a Sterner, 1994) a tři rovnice pro výpočet dielektrické konstanty (IAPWS podle Fernández et al., 1997; M08 podle Marshall, 2008a; S14 podle Sverjensky et al., 2014), které jsme použili k testování citlivosti HKF modelu na výběr rovnic pro výpočet ρ , ϵ . Tyto jsme vybrali tak, aby se jejich předpovědi v celém rozsahu studovaných teplot a tlaků nejvíce blížily předpovědím mezinárodního standardu IAPWS. Dalším důvodem byla také vysoká citovanost těchto rovnic v odborné literatuře.

V následujících podkapitolách (4.3.1 – 4.3.3) budou popsány výsledky výpočtů teoretické rozpustnosti daných minerálů v čisté vodě (podle kap. 4.2), které budou porovnávány s výsledky publikovaných experimentálních studií (tab. 4.1). Ve výpočtech kombinujeme modely pro hustotu vody, její dielektrickou konstantu a databáze termodynamických dat vodných specií (tab. 4.2). Pro každý minerál a bod teplotně tlakové dráhy je tak výsledkem sada hodnot rozpustnosti v čisté vodě (27 pro křemen a korund, 9 pro kalcit), zohledňujících kombinace dílčích modelů.

Každý výpočet rozpustnosti daného minerálu za dané teploty a tlaku (podle termodynamických nástrojů, popsanych v kap. 4.2) je řešením soustavy obecně nelineárních rovnic. Tyto soustavy rovnic určujících koncentrace dílčích specií byly řešeny iteračně metodou bisekce (např. Press et al., 2007). Jako kritérium konvergence byla v každé iteraci

vyhodnocena nábojová bilance roztoku a iterační výpočet byl zastaven při poklesu absolutní hodnoty rozdílů koncentrací kladných a záporných nábojů pod alespoň $10^{-10} \text{ mol.kg}^{-1}$. Ve většině případů byla ale výsledná neshoda nábojové bilance nižší a dosahovala hodnot pod $10^{-15} \text{ mol.kg}^{-1}$.

Tab. 4.1. Vybraná experimentální data rozpustnosti křemene, korundu a kalcitu.

Minerál	Reference	Celkem exp. dat	PT rozsah	Použitých exp. dat *	PT rozsah
Křemen	Manning, 1994	31	500 – 900 °C 5 – 20 kbar	14	500 – 900 °C 5 – 20 kbar
	Newton a Manning, 2000	7	500 – 900 °C 2 – 10 kbar	2	700 °C 4,35; 10 kbar
	Hunt a Manning, 2012	13	900 – 1100 °C 15 – 20 kbar	6	900 – 1100 °C 15; 20 kbar
Korund	Becker et al., 1983	23	670 – 700 °C 2,5 – 20 kbar	7	700 °C 10 – 20 kbar
	Tropper a Manning, 2007	19	700 – 1100 °C 5 – 20 kbar	8	700 – 1100 °C 5 – 20 kbar
Kalcit	Fein a Walther, 1989	21	400 – 600 °C 2 kbar	3	600 °C 2 kbar
	Caciagli a Manning, 2003	34	500 – 800 °C 6 – 16 kbar	21	500 – 750 °C 6 – 16 kbar

* vyřazena byla data v oblastech mimo teplotně tlakové podmínky konkrétního výpočtu.

4.3.1. Výpočet rozpustnosti křemene za vysokých teplot a tlaků

Křemen (qz), další významné oxidy křemíku a jejich soli (zejména silikáty) jsou majoritní komponentou modálního i chemického složení zemské kůry a pláště. Přenos rozpuštěných vodných specií těchto minerálů hydrotermálními roztoky je důležitým způsobem transportu těchto látek mezi zemskou kůrou a pláštěm, ale také uvnitř těchto zemských celků. Obecně vysoká rozpustnost křemene je příčinou vzniku řady typů hydrotermálních žil, některých ložisek nerostných surovin a kontaktních aureol, s jejími důsledky se však potýkají také aplikované obory.

Rozpustnost křemene za vysokých teplot a tlaků byla popisována mnoha experimentálními studiemi (např. Manning, 1994; Newton a Manning 2000, 2003, 2008, 2009; Hunt a Manning, 2012), empirickými modely (např. Fournier a Potter, 1982; Manning, 2004; Dolejš a Manning, 2010) a obecnými teoretickými modely a databázemi, opírající se o termodynamiku vodných roztoků (např. HKF model – Helgeson et al., 1981; Shock et al., 1992; Oelkers et al., 1995).

Tab. 4.2. Vodné specie vybraných minerálů a jejich termodynamických data.

Fáze	Vodná specie	Reference	Zkratka
H ₂ O	OH ⁻	Miron et al., 2016 Shock et al., 1997	M16 SUPCRT
Křemen (qz)	Si ₂ O ₄ (aq)	Sverjensky et al., 2014	S14
	SiO ₂ (aq)	Sverjensky et al., 2014 Miron et al., 2016 Shock et al., 1989	S14 M16 SUPCRT
	HSiO ₃ ⁻	Miron et al., 2016 Sverjensky et al., 1997	M16 SUPCRT
Korund (cor)	Al ³⁺	Tagirov a Schott, 2001 Miron et al., 2016	T01 M16
	AlO ₂ ⁻	Sverjensky et al., 2014	S14
	AlO(OH)(aq)	Sverjensky et al., 2014	S14
	Al(OH) ²⁺	Tagirov a Schott, 2001 Miron et al., 2016	T01 M16
	Al(OH) ₂ ⁺	Tagirov a Schott, 2001 Miron et al., 2016	T01 M16
	Al(OH) ₃ (aq)	Tagirov a Schott, 2001 Miron et al., 2016	T01 M16
	Al(OH) ₄ ⁻	Tagirov a Schott, 2001 Miron et al., 2016	T01 M16
Kalcit (cc)	Ca ²⁺	Shock et al., 1997	SUPCRT
	CO ₂ (aq)	Plyasunov a Shock, 2001	SUPCRT
	HCO ₃ ⁻	Shock et al., 1997	SUPCRT
	CO ₃ ²⁻	Shock et al., 1997	SUPCRT
	CaHCO ₃ ⁺	Shock a Koretsky, 1995	SUPCRT
	CaCO ₃ (aq)	Sverjensky et al., 1997	SUPCRT

Rozpouštěním křemene vzniká řada elektroneutrálních vodných specií (např. SiO₂(aq), Si₂O₄(aq)) i nabitých iontů (např. HSiO₃⁻, OH⁻). Máme k dispozici tři sady termodynamických dat pro tyto vodné specie (tab. 4.2): SUPCRT (podle Shock et al., 1989, 1997; Shock a Koretsky, 1995; Sverjensky et al., 1997; Plyasunov a Shock, 2001), S14 (podle Sverjensky et al., 2014), M16 (podle Miron et al., 2016). Na základě chemických rovnováh mezi speciemi v systému SiO₂ – H₂O, pro které jsou dostupná termodynamická data, lze sestavit dva hlavní modely rozpouštění křemene ve vodě (M1 a M2, tab. 4.3). Pro model M1 jsou termodynamická data všech specií dostupná ve dvou databázích (SUPCRT a M16), zatímco data pro kompletní sadu specií modelu M2 jsou obsažena pouze v databázi S14.

Speciemi systému SiO₂ – H₂O a celkovou molární rozpustnost křemene, $m\text{Si}^{\text{tot}}$, za dané teploty a tlaku určují dílčí chemické rovnováhy, shrnuté v tabulce (4.3). Koncentrace dílčích vodných

Tab. 4.3. Chemické rovnováhy systému $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Model	Rovnováha	K
M1	$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	K_w
	$\text{SiO}_2(\text{qz}) = \text{SiO}_2(\text{aq})$	K_1
	$\text{SiO}_2(\text{qz}) + \text{H}_2\text{O} = \text{HSiO}_3^- + \text{H}^+$	K_2
M2	$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	K_w
	$\text{SiO}_2(\text{qz}) = \text{SiO}_2(\text{aq})$	K_1
	$2\text{SiO}_2(\text{qz}) = \text{Si}_2\text{O}_4(\text{aq})$	K_3

Symbol K značí rovnovážnou konstantu reakce.

specií $\text{SiO}_2(\text{aq})$, $\text{Si}_2\text{O}_4(\text{aq})$, HSiO_3^- a OH^- lze vypočítat z rovnovážných konstant K_1 , K_2 , K_3 , K_w uvažovaných chemických rovnováh podle následující soustavy rovnic:

$$[\text{SiO}_2(\text{aq})] = K_1, \quad (4.25)$$

$$[\text{HSiO}_3^-] = K_2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} ([\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+})^{-1}, \quad (4.26)$$

$$[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{aq})] = K_3, \quad (4.27)$$

$$[\text{OH}^-] = K_w \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \frac{([\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+})^{-1}}{\gamma_{\text{OH}^-}} \quad (4.28)$$

kde $a_{\text{H}_2\text{O}}$ je aktivita vody, $[\text{OH}^-]$ je molární koncentrace hydroxylového aniontu, $[\text{H}^+]$ je molární koncentrace vodíkového protonu, $[\text{SiO}_2(\text{qz})]$ je molární koncentrace křemene a $[\text{SiO}_2(\text{aq})]$, $[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{aq})]$, $[\text{HSiO}_3^-]$ molární koncentrace jeho vodných specií. Poslední rovnici uzavírající soustavu rovnic (4.25) až (4.28) je rovnice nábojové bilance, vycházející z koncentrací nabitých specií. Tato soustava rovnic byla následně řešena numericky metodou bisekce (viz výše).

Celková rozpustnost křemene podle modelu M1, $m\text{Si}_{\text{M1}}^{\text{tot}}$, je definována jako:

$$m\text{Si}_{\text{M1}}^{\text{tot}} = [\text{SiO}_2(\text{aq})] + [\text{HSiO}_3^-], \quad (4.29)$$

Použitím dvou dostupných sad termodynamických dat pro model M1, SUPCRT (Shock et al., 1997) a M16 (Miron et al., 2016), získáváme dvě hodnoty rozpustnosti křemene:

$$m\text{Si}_{\text{SUPCRT}}^{\text{tot}}, \text{ resp. } m\text{Si}_{\text{M16}}^{\text{tot}}.$$

Celková rozpustnost křemene podle modelu M2, $m\text{Si}_{\text{M2}}^{\text{tot}}$, potom budiž:

$$m\text{Si}_{\text{M2}}^{\text{tot}} = m\text{Si}_{\text{S14}}^{\text{tot}} = [\text{SiO}_2(\text{aq})] + 2[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{aq})], \quad (4.30)$$

Tab. 4.4. Kombinace sad termodynamických dat a rovnic pro ϵ , ρ , použitých k výpočtu rozpustnosti křemene, qz.

Kombinace (zkratka)	Sada termodynamických dat	Stavová rovnice vody (ρ)	Rovnice pro díl. konstantu vody (ϵ)
SUPCRT_IAPWS_IAPWS	SUPCRT	Wagner a Pruss, 2002	Fernandéz et al., 1997
SUPCRT_IAPWS_M08	SUPCRT	Wagner a Pruss, 2002	Marshall, 2008a
SUPCRT_IAPWS_S14	SUPCRT	Wagner a Pruss, 2002	Sverjensky et al., 2014
SUPCRT_CORK98_IAPWS	SUPCRT	Holland a Powell, 1998	Fernandéz et al., 1997
SUPCRT_CORK98_M08	SUPCRT	Holland a Powell, 1998	Marshall, 2008a
SUPCRT_CORK98_S14	SUPCRT	Holland a Powell, 1998	Sverjensky et al., 2014
SUPCRT_PS94_IAPWS	SUPCRT	Pitzer a Sterner, 1994	Fernandéz et al., 1997
SUPCRT_PS94_M08	SUPCRT	Pitzer a Sterner, 1994	Marshall, 2008a
SUPCRT_PS94_S14	SUPCRT	Pitzer a Sterner, 1994	Sverjensky et al., 2014
M16_IAPWS_IAPWS	Miron et al., 2016	Wagner a Pruss, 2002	Fernandéz et al., 1997
M16_IAPWS_M08	Miron et al., 2016	Wagner a Pruss, 2002	Marshall, 2008a
M16_IAPWS_S14	Miron et al., 2016	Wagner a Pruss, 2002	Sverjensky et al., 2014
M16_CORK98_IAPWS	Miron et al., 2016	Holland a Powell, 1998	Fernandéz et al., 1997
M16_CORK98_M08	Miron et al., 2016	Holland a Powell, 1998	Marshall, 2008a
M16_CORK98_S14	Miron et al., 2016	Holland a Powell, 1998	Sverjensky et al., 2014
M16_PS94_IAPWS	Miron et al., 2016	Pitzer a Sterner, 1994	Fernandéz et al., 1997
M16_PS94_M08	Miron et al., 2016	Pitzer a Sterner, 1994	Marshall, 2008a
M16_PS94_S14	Miron et al., 2016	Pitzer a Sterner, 1994	Sverjensky et al., 2014
S14_IAPWS_IAPWS	Sverjensky et al., 2014	Wagner a Pruss, 2002	Fernandéz et al., 1997
S14_IAPWS_M08	Sverjensky et al., 2014	Wagner a Pruss, 2002	Marshall, 2008a
S14_IAPWS_S14	Sverjensky et al., 2014	Wagner a Pruss, 2002	Sverjensky et al., 2014
S14_CORK98_IAPWS	Sverjensky et al., 2014	Holland a Powell, 1998	Fernandéz et al., 1997
S14_CORK98_M08	Sverjensky et al., 2014	Holland a Powell, 1998	Marshall, 2008a
S14_CORK98_S14	Sverjensky et al., 2014	Holland a Powell, 1998	Sverjensky et al., 2014
S14_PS94_IAPWS	Sverjensky et al., 2014	Pitzer a Sterner, 1994	Fernandéz et al., 1997
S14_PS94_M08	Sverjensky et al., 2014	Pitzer a Sterner, 1994	Marshall, 2008a
S14_PS94_S14	Sverjensky et al., 2014	Pitzer a Sterner, 1994	Sverjensky et al., 2014

Zkratka: SUPCRT (Shock et al., 1989, 1997; Shock a Koretsky, 1995; Sverjensky et al., 1997; Plyasunov a Shock, 2001).

kde rozpustnost $m\text{Si}_{\text{S14}}^{\text{tot}}$ plyne z použití jediné dostupné sady termodynamických dat pro specie modelu M2 (S14; Sverjensky et al., 2014).

Podle zájmových PT drah jsme provedli výpočty rozpustnosti křemene ve všech kombinacích daných termodynamických sad (SUPCRT, M16, S14), stavových rovnic vody (IAPWS, CORK98, PS94) a rovnic pro výpočet dielektrické konstanty (IAPWS, M08, S14) podle tab. (4.4).

V následujících podkapitolách (4.3.1.1. – 4.3.1.3) budou popsány výsledky výpočtů rozpustnosti křemene podél třech drah v teplotně tlakovém prostoru: (i) za konstantní teploty 700 °C (kap. 4.4.1.1); (ii) za konstantní teploty 900 °C (kap. 4.4.1.2); (iii) za konstantního tlaku 20 kbar (kap. 4.4.1.3), které byly zvoleny pro relativně vysokou hustotu experimentálních dat.

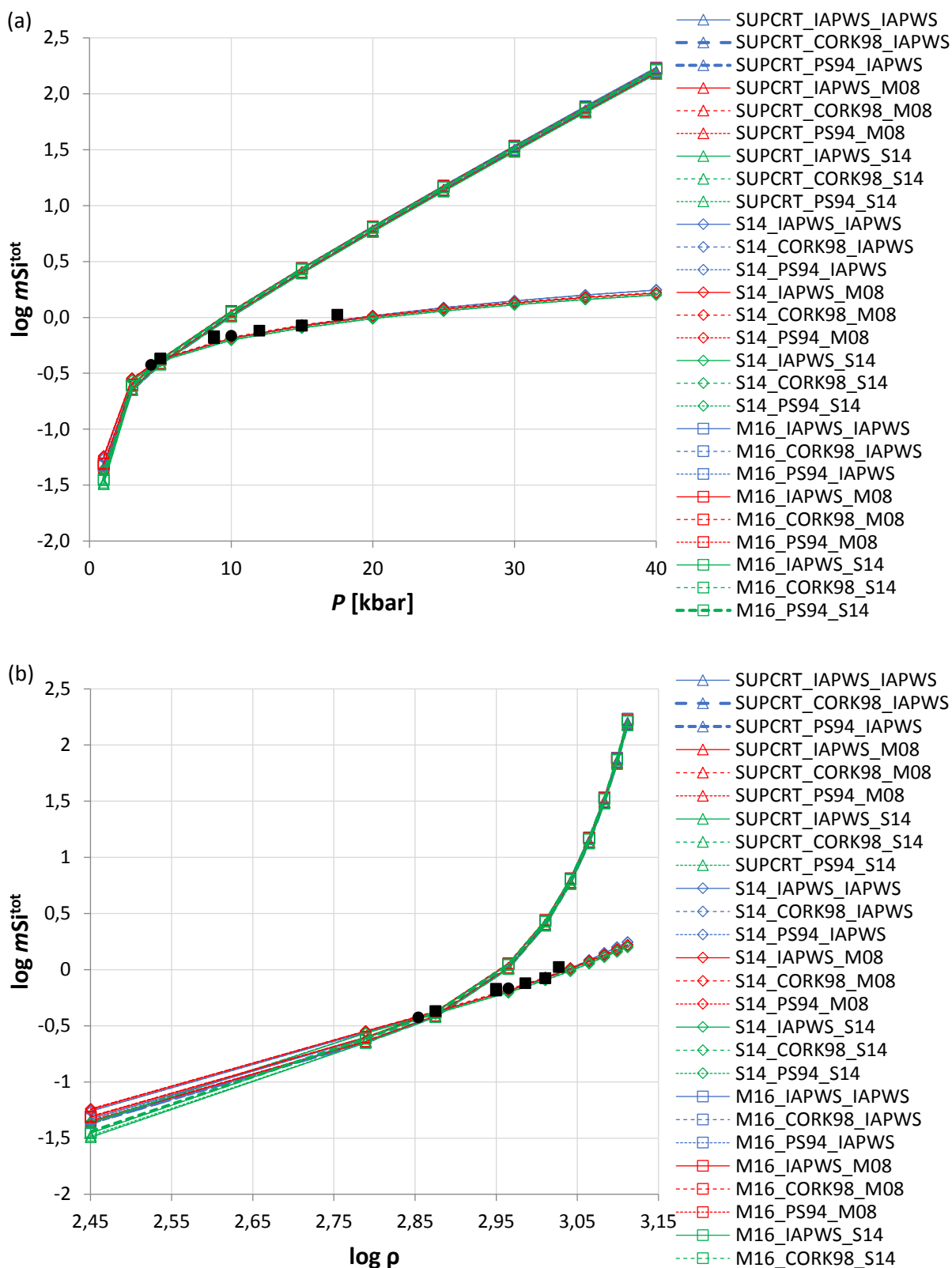
Teplotně tlaková dráha za konstantní teploty 700 °C přibližuje podmínky vzniku a interakcí hydrotermálních fluid, spjatých s magmatickými procesy, např. kontaktními aureolami umístěných plutonů. Děj za konstantní teploty 900 °C zase může ilustrovat rozpustnost křemene ve fluidech v metamorfních podmínkách granulitové až eklogitové facie. Dráha za konstantního tlaku 20 kbar reprezentuje rozpustnost křemene v nadkritických hydrotermálních fázích v hlubokých částech subdukčních zón, popř. v oblastech vzniku plášťových magmat.

4.3.1.1. Výpočet rozpustnosti křemene za konstantní teploty 700 °C

Provedli jsme výpočty rozpustnosti křemene podle všech testovacích kombinací (tab. 4.4) v rozsahu tlaků 1 – 40 kbar. Výsledky těchto výpočtů byly dále porovnávány s experimentálními měřeními rozpustnosti křemene (Manning et al., 1994; Newton a Manning, 2000).

Na obrázcích (4.1a,b) můžeme pozorovat konsistenci mezi výsledky experimentálních měření a výpočtů podle některých kombinací v celém rozsahu tlaků, resp. hustot vody. Podle výsledků obou experimentálních studií rozpustnost křemene, vyjádřená jako $\log m\text{Si}^{\text{tot}}$, roste z přibližně -0,42 za tlaku 4,35 kbar na 0,02 za 17,5 kbar.

Na obrázku (4.1a) můžeme při tlacích nad 5 kbar pozorovat výrazné rozdělení předpovědí testovacích kombinací do dvou hlavních trendů. Rychleji, téměř lineárně rostoucí trend, jenž se méně blíží experimentálním výsledkům rozpustnosti, tvoří předpovědi testovacích kombinací vypočítaných podle termodynamických databází Miron et al., 2016 (M16) a Shock



Obr. 4.1. Rozpustnost křemene za konstantní teploty 700 °C, vyjádřená jako logaritmus molální koncentrace Si, $\log m\text{Si}^{\text{tot}}$ (v mol kg⁻¹) jako funkce tlaku (a) a logaritmu hustoty vody, $\log \rho$ (b). Chyba experimentálního měření je menší než grafický symbol.

Zkratky: M94_exp_data (Manning, 1994); NM00_exp_data (Newton a Manning, 2000).

et al., 1997 (SUPCRT). Pomaleji rostoucí trend, jehož předpovědi v logaritmickém měřítku vzrostou nad nulu až při tlacích vyšších než 20 kbar a jenž více vystihuje trend experimentálních měření, zahrnuje předpovědi vypočítané pomocí databáze podle Sverjensky et al., 2014 (S14). Za maximálního tlaku 40 kbar činí rozdíl mezi předpověďmi obou hlavních trendů více než 2 řády (0,10 podle S14; 2,21 podle M16 a SUPCRT). Rozdíly v předpovědích, vzniklé použitím různých modelů pro dielektrickou konstantu a hustotu vody, jsou zanedbatelné téměř v celém tlakovém rozmezí, s výjimkou tlaku 1 bar.

Celkově vznikají mezi hodnotami experimentálních dat rozpustnosti křemene a předpověďmi teoretických výpočtů za tlaků mezi 5 – 15 kbar rozdíly přibližně 0,01 – 0,6 řádu u testovacích kombinací vypočítaných podle Miron et al., 2016 (M16) a Shock et al., 1997 (SUPCRT). Předpovědi testovacích kombinací získaných na základě termodynamických dat z databáze Sverjensky et al., 2014 (S14) se ve stejném tlakovém rozmezí od experimentálních dat se liší zhruba 0,01 – 0,12.

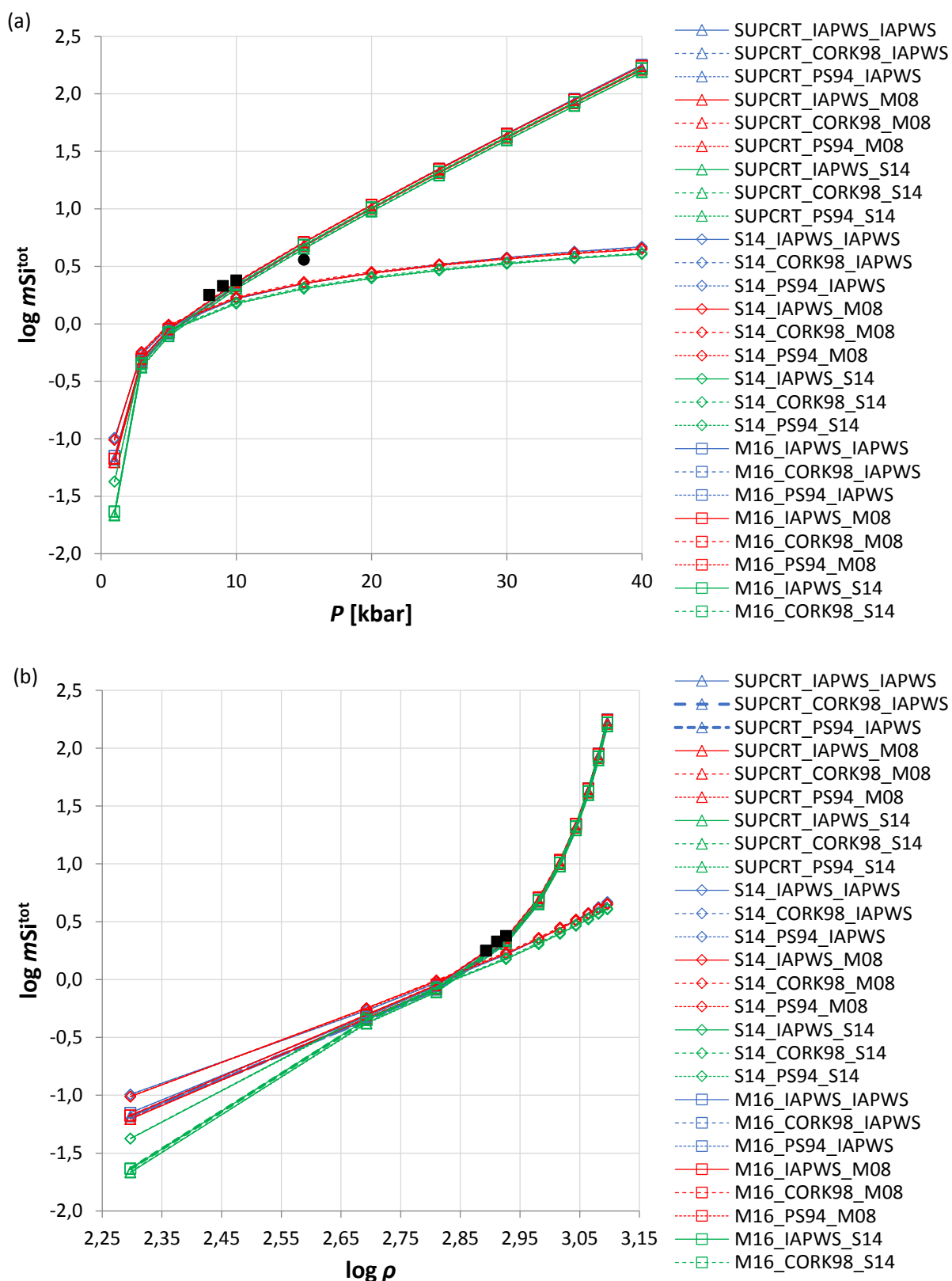
V diagramu $\log m\text{Si}^{\text{tot}}$ vs. $\log \rho$ (obr. 4.1b) hodnoty předpovědí testovacích kombinací podle Miron et al., 2016 (M16) strmě narůstají při logaritmických hustotách vody vyšších než 2,88 a rychlost toho růstu roste s dalším růstem hustoty vody. Téměř lineární nárůst rozpustnosti jako funkce hustoty vody lze naopak pozorovat u experimentálních měření (obr. 4.1b).

4.3.1.2. Chování rozpustnosti křemene za konstantní teploty 900 °C

Chování rozpustnosti křemene bylo testováno v rozmezí tlaků 1 – 40 kbar za konstantní teploty 900 °C. Stejně jako za konstantní teploty 700 °C (kap. 4.3.1.1), můžeme i u modelového scénáře za konstantní teploty 900 °C pozorovat s růstem tlaku rozdělení předpovědí testovacích kombinací do dvou hlavních trendů: rychleji rostoucího (testovací kombinace vypočítané pomocí termodynamických databází podle Miron et al., 2016 a Shock et al., 1997) a pomaleji rostoucího (testovací kombinace vypočítané pomocí sady termodynamických dat Sverjensky et al., 2014) (obr. 4.2a).

Stejně jako u přechozího modelového případu (obr. 4.1a,b; kap. 4.3.1.1) můžeme pozorovat částečnou shodu výsledků některých teoretických kombinací (vypočítaných podle termodynamických databází M16 a SUPCRT) s experimentálními měřeními rozpustnosti křemene (Manning, 1994; Hunt a Manning, 2012).

V rozmezí tlaků 8 – 15 kbar roste rozpustnost křemene, vyjádřená jako $\log m\text{Si}^{\text{tot}}$, z přibližně 0,25 na 0,56 podle experimentálních studií Manninga (1994) a Hunt a Manninga (2012).



Obr. 4.2. Rozpustnost křemene za konstantní teploty 900 °C, vyjádřená jako logaritmus molální koncentrace, $\log m\text{Si}^{\text{tot}}$ (v mol kg^{-1}), jako funkce tlaku (a) a logaritmu hustoty vody, $\log \rho$ (b). Chyba experimentálního měření je menší než grafický symbol.

Zkratky: M94_exp_data (Manning, 1994); HM12_exp_data (Hunt a Manning, 2012).

Hodnoty rozpustnosti, vypočtené z testovacích kombinací, kde termodynamická data vodných specií byla získána z databází M16 a SUPCRT, se ve stejných teplotně tlakových podmínkách liší max. o 0,12 řádu. Absolutní odchylky předpovědí testovacích kombinací, získaných z termodynamické databáze S14, od výsledků experimentálního měření s růstem tlaku rostou ($\approx 0,21$ za tlaku 10 kbar; $\approx 0,26$ za tlaku 15 kbar).

Na obrázku (4.2b) byly vyneseny velikosti rozpustností křemene v logaritmickém měřítku jako funkce logaritmu hustoty vody, $\log \rho$. Lineární trend hodnot $\log m\text{Si}^{\text{tot}}$ v tomto diagramu předpovídají pouze testovací kombinace, kde termodynamická data vodných specií byla získána z databází S14. Naneštěstí tyto testovací kombinace nevystihují výsledky experimentálních měření (Manning, 1994; Hunt a Manning, 2012).

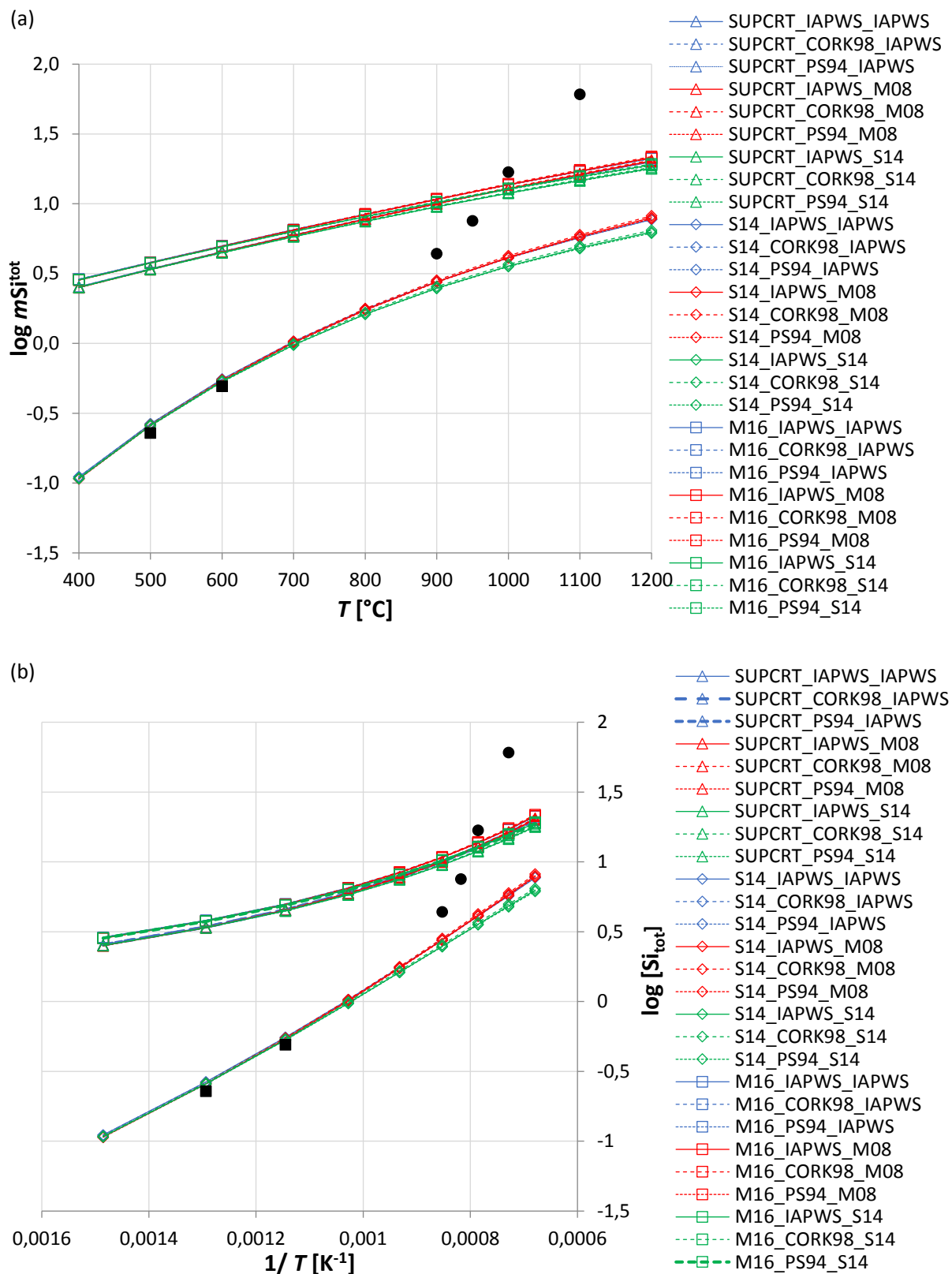
Je nutné poznamenat, že opět jako v předchozím případě (kap. 4.3.1.1) nepozorujeme za většiny studovaných tlaků výrazný vliv použití různých stavových rovnic vody a rovnic pro dielektrickou konstantu. Při tlacích vyšších než 3 kbar se absolutní odchylky $\log m\text{Si}^{\text{tot}}$ pohybují v rozsahu setin řádu. Pouze za tlaku 1 kbar se předpovědi liší až o půl řádu a tyto rozdíly jsou dány téměř výhradně použitím toho kterého modelu pro ρ , ϵ .

4.3.1.3. Chování rozpustnosti křemene za konstantního tlaku 20 kbar

Za konstantního tlaku 20 kbar jsme studovali rozpustnost křemene jako funkci teploty, v nadkritických podmínkách, v rozmezí 400 – 1200 °C. Na obrázcích (4.3a,b) jsou vyneseny výsledky teoretických výpočtů rozpustnosti křemene podle všech testovacích kombinací a experimentální data jako funkce T , resp. $1/T$ (Manning, 1994; Hunt a Manning, 2012).

Stejně jako v předchozích kapitolách (4.3.1.1 – 4.3.1.2) i zde se předpovědi testovacích kombinací teoretických výpočtů rozdělují a tvoří dvě hlavní linie, které za dané teploty přisuzují rozpustnosti křemene hodnoty vzájemně se lišící o 0,5 (za 1200 °C) – 1,5 (za 400 °C) řádu. Nižší hodnoty rozpustnosti předpovídají testovací kombinace, ve kterých jsou termodynamická data vodných specií vypočítána pomocí databáze S14 (Sverjensky et al., 2014). Naopak vyšší hodnoty v celém rozmezí studovaných teplot vykazují předpovědi testovacích kombinací, vypočítané pomocí sady termodynamických dat SUPCRT a M16 (Shock et al., 1997; Miron et al., 2016).

V teplotním rozmezí 500 – 600 °C podle experimentálních měření Manninga (1994) vzroste rozpustnost křemene, vyjádřená jako $\log m\text{Si}^{\text{tot}}$, z přibližně -0,64 na -0,31. Tyto hodnoty



Obr. 4.3. Rozpustnost křemene za konstantního tlaku 20 kbar, vyjádřená jako logaritmus molální koncentrace, $\log m\text{Si}^{\text{tot}}$ (v mol kg^{-1}) jako funkce tlaku (a) a teploty, vyjádřené jako $1/T$ (b). Chyba experimentálního měření je menší než grafický symbol.

Zkratky: M94_exp_data (Manning, 1994); HM12_exp_data (Hunt a Manning, 2012).

věrně, s minimálními absolutními odchylkami, replikují výpočty získané pomocí termodynamické databáze S14. Testovací kombinace zahrnující termodynamické databáze M16 a SUPCRT předpovídají ve stejném teplotním rozmezí hodnoty o 1 – 1,2 řádu vyšší. Za vyšších teplot můžeme pozorovat výrazně rychlejší růst rozpustnosti, vyplývající z experimentálních měření (Hunt a Manning, 2012): z přibližně 0,64 při teplotě 900 °C na 1,78 při teplotě 1100 °C. Průběh těchto dat není schopna replikovat žádná z testovacích kombinací teoretických výpočtů, třebaže se jejich hodnoty v rozmezí 950 – 1000 °C výrazně vzájemně blíží. S dalším růstem teploty, v oblastech absence experimentálních dat, však lze očekávat ještě o něco větší rozdíly.

4.3.2. Výpočet rozpustnosti korundu za vysokých teplot a tlaků

Korund je minerál hliníku, běžně se vyskytující nejen v metamorfovaných (např. v rulách, svorech) a magmatických horninách (SiO_2 nenasycená intruziva, plášťové horniny), ale také v žilných horninách, jako jsou lamprofyry nebo žilné pegmatity (např. Pratt, 1906). Ačkoli je hliník obecně považován za prvek málo rozpustný ve vodě, přítomnost jeho minerálů ve formě oxidů nebo jednoduchých aluminosilikátů (polymorfy Al_2SiO_5) v hydrotermálních žilných systémech je důkazem o mobilitě tohoto prvku v zemské kůře a plášti (např. Kerrick, 1990; Ague, 1994). Přesný způsob transportu hliníku a jeho speciace v hydrotermálních systémech nebyla doposud zcela objasněna (Newton a Manning, 2008; Tropper a Manning, 2007a). Vzhledem k nedostupnosti experimentálních rozpustnostních dat pro jiné minerály hliníku než je korund chápeme výpočet rozpustnosti korundu jako hrubou aproximaci pro chování hliníku v hydrotermálních roztocích.

Rozpustnost korundu v čisté vodě za vysokých teplot a tlaků byla předmětem mnoha experimentálních studií (např. Becker, 1983; Walther, 1997; Tropper a Manning, 2007a; Newton a Manning, 2008). V roztoku tvoří řadu nabitých i neutrálních specií (tab. 4.2): (i) kongruentně Al^{3+} ; (ii) nekongruentním rozpouštěním elektricky nabité komplexy (AlO_2^- , AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$); (iii) elektroneutrální $\text{Al}(\text{OH})_3^0$. Stejně jako v případě křemene, máme i u korundu k dispozici tři sady termodynamických dat: T01 (podle Tagirov a Schott, 2001), M16 (podle Miron et al., 2016) a S14 (podle Sverjensky et al., 2014).

Na základě chemických rovnovah mezi speciemi v systému $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, pro které jsou dostupná termodynamická data, lze sestavit dva hlavní modely rozpouštění korundu ve vodě (M1 a M2, tab. 4.5). Pro model M1 jsou termodynamická data všech specií dostupná

v databázích T01 a M16, zatímco data pro kompletní sadu specií modelu M2 jsou obsažena výhradně v databázi S14.

Tab. 4.5. Chemické rovnováhy systému $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Model	Rovnováha	K
M1	$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	K_w
	$\frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3(\text{cor}) + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$	K_4
	$\frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3(\text{cor}) + 2\text{H}^+ = \text{AlOH}^{2+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	K_5
	$\frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3(\text{cor}) + \text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_2^+$	K_6
	$\frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3(\text{cor}) + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3^0(\text{aq})$	K_7
	$\frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3(\text{cor}) + \frac{5}{2} \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	K_8
M2	$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	K_w
	$\frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3(\text{cor}) + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = \text{AlO}(\text{OH})(\text{aq})$	K_9
	$\frac{1}{2} \text{Al}_2\text{O}_3(\text{cor}) + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = \text{AlO}_2^- + \text{H}^+$	K_{10}

Symbol K značí rovnovážnou konstantu reakce.

Při znalosti rovnovážných konstant K_w , K_4 , K_5 , K_6 , K_7 , K_8 , K_9 , K_{10} a příslušných chemických rovnovah (tab. 4.5) můžeme koncentrace vodných specií vypočítat z následující soustavy rovnic:

$$[\text{Al}^{3+}] = \frac{K_4 \cdot a_{\text{H}^+}^3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{-\frac{3}{2}}}{\gamma_{\text{Al}^{3+}}}, \quad (4.31)$$

$$[\text{AlOH}^{2+}] = \frac{K_5 \cdot a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{-\frac{1}{2}}}{\gamma_{\text{AlOH}^{2+}}}, \quad (4.32)$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_2^+] = K_6 \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}}, \quad (4.33)$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_3^0(\text{aq})] = K_7 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{3}{2}}, \quad (4.34)$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \frac{K_8 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{5}{2}} \cdot a_{\text{H}^+}^{-1}}{\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}}, \quad (4.35)$$

$$[\text{AlO}(\text{OH})(\text{aq})] = \frac{K_9 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}}}{\gamma_{\text{AlO}(\text{OH})(\text{aq})}}, \quad (4.36)$$

$$[\text{AlO}_2^-] = \frac{K_{10} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}} \cdot a_{\text{H}^+}^{-1}}{\gamma_{\text{AlO}_2^-}}, \quad (4.37)$$

$$[\text{OH}^-] = K_w \cdot a_{\text{H}^+}^{-1} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (4.38)$$

kde $a_{\text{H}_2\text{O}}$ je aktivita vody, a_{H^+} je aktivita vodíkového protonu a hranaté závorky značí molální koncentraci daných specií v mol kg⁻¹. Poslední rovnicí uzavírající soustavu rovnic (4.31) až (4.38) je rovnice nábojové bilance, vycházející z koncentrací nabitých specií. Tato soustava rovnic byla následně řešena numericky metodou bisekce (*viz* výše).

Celková rozpustnost korundu podle modelu M1, $m\text{Al}_{\text{M1}}^{\text{tot}}$, je definována jako:

$$m\text{Al}_{\text{M1}}^{\text{tot}} = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_3^0(\text{aq})] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] \quad (4.39)$$

Použitím dvou dostupných sad termodynamických dat pro model M1 – T01 (Tagirov a Schott, 2001) a M16 (Miron et al., 2016), získáváme dvě hodnoty rozpustnosti korundu:

$$m\text{Al}_{\text{M16}}^{\text{tot}}, \text{ resp. } m\text{Al}_{\text{T01}}^{\text{tot}}.$$

Celková rozpustnost korundu podle modelu M2 potom budiž:

$$m\text{Al}_{\text{M2}}^{\text{tot}} = m\text{Al}_{\text{S14}}^{\text{tot}} = [\text{AlO}(\text{OH})(\text{aq})] + [\text{AlO}_2^-], \quad (4.40)$$

kde $m\text{Al}_{\text{S14}}^{\text{tot}}$ je rozpustnost korundu, získaná pomocí termodynamického datasetu S14.

Podle zájmových *PT* drah jsme provedli výpočty rozpustnosti korundu ve všech kombinacích daných termodynamických sad (T01, M16, S14), stavových rovnic vody (IAPWS, CORK98, PS94) a rovnic pro výpočet dielektrické konstanty (IAPWS, M08, S14) podle tab. (4.6).

Na základě hustoty experimentálních dat rozpustnosti v teplotně tlakovém prostoru jsme navrhli následující modelové scénáře, resp. *PT* dráhy, podél nichž jsme provedli výpočty ve všech testovacích kombinacích: (i) za konstantní teploty 700 °C (kap. 4.3.2.1); (ii) za konstantního tlaku 20 kbar (kap. 4.3.2.2). V následujících podkapitolách (4.3.2.1. – 4.3.2.3) budou popsány výsledky těchto výpočtů.

Teplotně tlaková dráha za konstantní teploty 700 °C reprezentuje chování rozpustnosti korundu v hydrotermálních fluidech v kontaktních aureolách plutonických komplexů, popř. v

Tab. 4.6. Kombinace sad termodynamických dat a rovnic pro ϵ , ρ , použité ke studiu rozpustnosti korundu, cor.

Kombinace (zkratka)	Sada termodynamických dat	Stavová rovnice vody (ρ)	Rovnice pro dielektr. konstantu vody (ϵ)
T01_IAPWS_IAPWS	Tagirov a Schott, 2001	Wagner a Pruss, 2002	Fernandéz et al., 1997
T01_IAPWS_M08	Tagirov a Schott, 2001	Wagner a Pruss, 2002	Marshall, 2008a
T01_IAPWS_S14	Tagirov a Schott, 2001	Wagner a Pruss, 2002	Sverjensky et al., 2014
T01_CORK98_IAPWS	Tagirov a Schott, 2001	Holland a Powell, 1998	Fernandéz et al., 1997
T01_CORK98_M08	Tagirov a Schott, 2001	Holland a Powell, 1998	Marshall, 2008a
T01_CORK98_S14	Tagirov a Schott, 2001	Holland a Powell, 1998	Sverjensky et al., 2014
T01_PS94_IAPWS	Tagirov a Schott, 2001	Pitzer a Sterner, 1994	Fernandéz et al., 1997
T01_PS94_M08	Tagirov a Schott, 2001	Pitzer a Sterner, 1994	Marshall, 2008a
T01_PS94_S14	Tagirov a Schott, 2001	Pitzer a Sterner, 1994	Sverjensky et al., 2014
M16_IAPWS_IAPWS	Miron et al., 2016	Wagner a Pruss, 2002	Fernandéz et al., 1997
M16_IAPWS_M08	Miron et al., 2016	Wagner a Pruss, 2002	Marshall, 2008a
M16_IAPWS_S14	Miron et al., 2016	Wagner a Pruss, 2002	Sverjensky et al., 2014
M16_CORK98_IAPWS	Miron et al., 2016	Holland a Powell, 1998	Fernandéz et al., 1997
M16_CORK98_M08	Miron et al., 2016	Holland a Powell, 1998	Marshall, 2008a
M16_CORK98_S14	Miron et al., 2016	Holland a Powell, 1998	Sverjensky et al., 2014
M16_PS94_IAPWS	Miron et al., 2016	Pitzer a Sterner, 1994	Fernandéz et al., 1997
M16_PS94_M08	Miron et al., 2016	Pitzer a Sterner, 1994	Marshall, 2008a
M16_PS94_S14	Miron et al., 2016	Pitzer a Sterner, 1994	Sverjensky et al., 2014
S14_IAPWS_IAPWS	Sverjensky et al., 2014	Wagner a Pruss, 2002	Fernandéz et al., 1997
S14_IAPWS_M08	Sverjensky et al., 2014	Wagner a Pruss, 2002	Marshall, 2008a
S14_IAPWS_S14	Sverjensky et al., 2014	Wagner a Pruss, 2002	Sverjensky et al., 2014
S14_CORK98_IAPWS	Sverjensky et al., 2014	Holland a Powell, 1998	Fernandéz et al., 1997
S14_CORK98_M08	Sverjensky et al., 2014	Holland a Powell, 1998	Marshall, 2008a
S14_CORK98_S14	Sverjensky et al., 2014	Holland a Powell, 1998	Sverjensky et al., 2014
S14_PS94_IAPWS	Sverjensky et al., 2014	Pitzer a Sterner, 1994	Fernandéz et al., 1997
S14_PS94_M08	Sverjensky et al., 2014	Pitzer a Sterner, 1994	Marshall, 2008a
S14_PS94_S14	Sverjensky et al., 2014	Pitzer a Sterner, 1994	Sverjensky et al., 2014

některých oblastech postižených regionální metamorfózou. Modelových případ za konstantního tlaku 20 kbar reprezentuje rozpustnost korundu v nadkritických hydrotermálních roztocích hluboké části kůry, popř. oblastí plášťového tavení.

4.3.2.1. Výpočet rozpustnosti korundu za konstantní teploty 700 °C

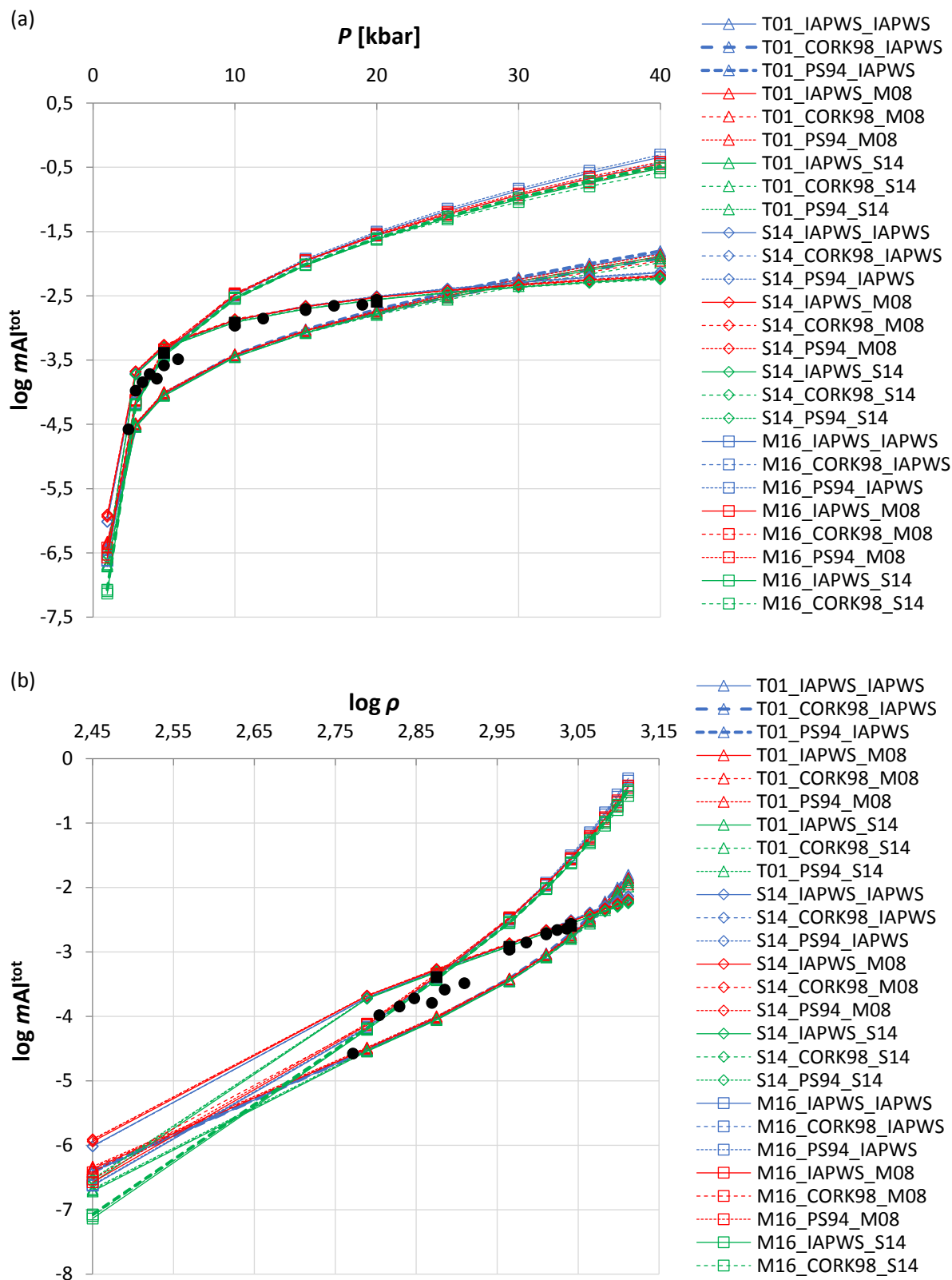
Stejně jako v modelových příkladech křemene, i pro studium chování korundu bylo zvoleno rozmezí tlaků 1 – 40 kbar, které pokrývá většinu magmatických, metamorfních i hydrotermálních podmínek dějů, které probíhají za konstantní teploty 700 °C. Obr. (4.4a,b) ilustruje několik důležitých poznatků: (i) předpovědi testovacích kombinací (tab. 4.6) vytvářejí tři hlavní trendy dle použité databáze termodynamických dat vodných specií; (ii) výpočty pomocí HKF modelu jsou za určitých podmínek schopny reprodukovat experimentální data; (iii) směrem do vyšších tlaků narůstá absolutní rozptyl předpovědí vypočtených pomocí stejné termodynamické databáze, tj. roste vliv rovnic pro dielektrickou konstantu a hustotu vody na výslednou předpověď.

Experimentální data (Becker, 1983; Tropper a Manning, 2007) sahají do tlaku max. 20 kbar a ukazují růst hodnot rozpustnosti korundu, $\log m\text{Al}^{\text{tot}}$ (kde molální koncentrace je uvažována v jednotkách mol kg⁻¹), s růstem tlaku, z -4,6 za tlaku 2,5 kbar na -2,6 za 20 kbar. V rozmezí tlaků 2,5 – 6 kbar se experimentálním měření nejvíce blíží předpovědi testovacích kombinací, zahrnujících termodynamickou databázi M16 (Miron et al., 2016). Při vyšších tlacích však experimentální data vystihují naopak předpovědi testovacích kombinací, vypočtené pomocí termodynamického datasetu S14 (Sverjensky et al., 2014). Předpovědi vypočítané pomocí databáze M16 při tlacích nad 10 kbar oproti experimentálním měřením výrazně nadhodnocují rozpustnosti korundu (za tlaku 20 kbar téměř o jeden řád).

4.3.2.2. Výpočet rozpustnosti korundu za konstantního tlaku 20 kbar

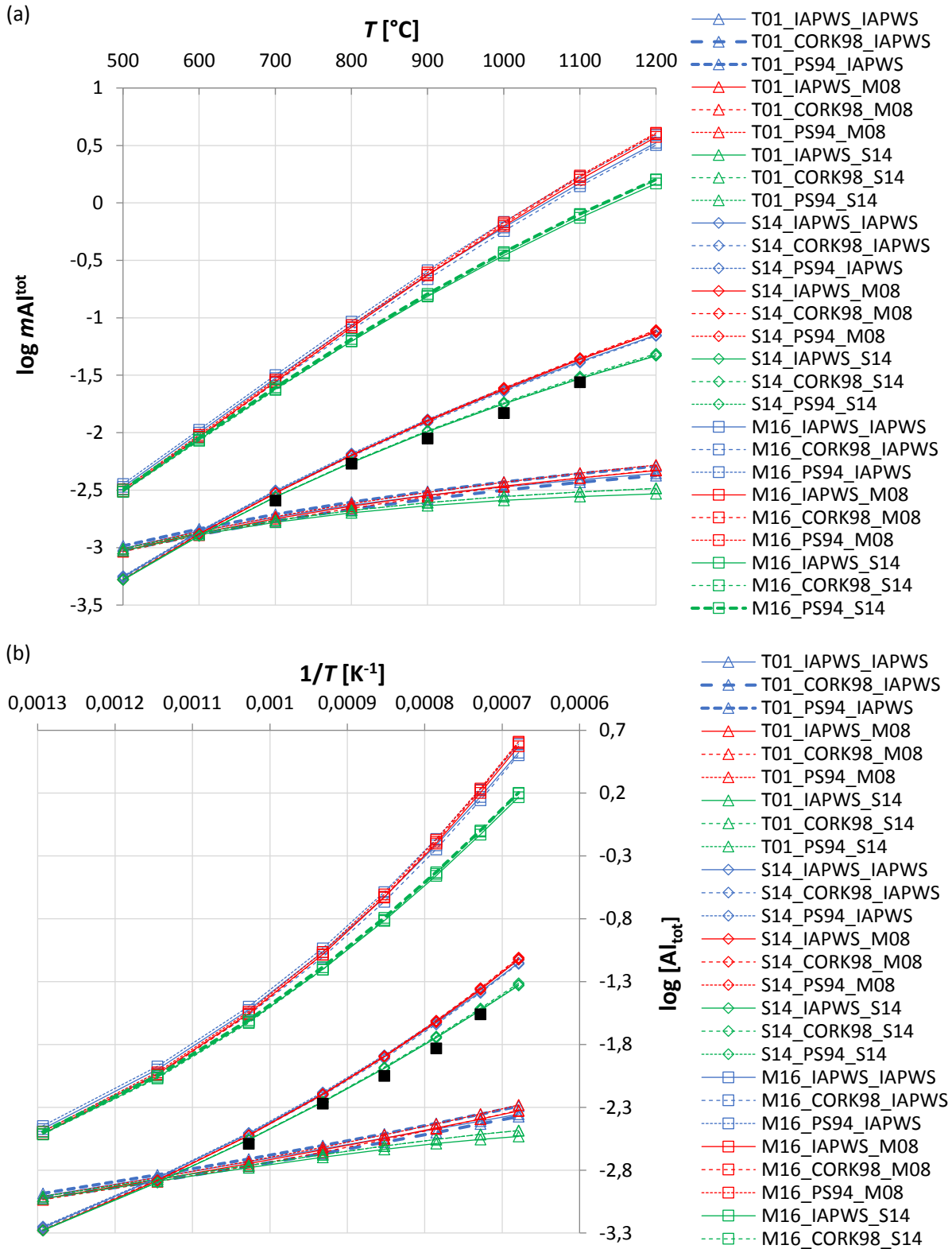
V nadkritických podmínkách, za konstantního tlaku 20 kbar a teploty v rozmezí 500 – 1200 °C, rozpustnost korundu roste téměř lineárně podle předpovědí všech testovacích kombinací (tab. 4.6) i výsledků experimentálních měření (Tropper a Manning, 2007) (obr.4.5a,b). Avšak jednotlivé předpovědi se za stejných teplotně tlakových podmínek liší až o více než dva řády rozpustnosti.

Výsledkům experimentálního měření se blíží pouze předpovědi testovacích kombinací, obsahujících termodynamickou databázi Sverjenského et al., 2014 (S14). Termodynamická data z databází T01 a M16 (Tagirov a Schott, 2001, resp. Miron et al., 2016) s růstem teploty vedou k významnému nadhodnocování (M16), resp. podhodnocování (T01) výsledných rozpustností korundu. Na rozdíl od modelového případu křemene za konstantního tlaku 20 kbar, na obr. (4.5a,b) lze pozorovat výrazný vliv použitých rovnic pro dielektrickou konstantu



Obr. 4.4. Rozpustnost korundu za konstantní teploty 700 °C, vyjádřená jako logaritmus molální koncentrace, $\log mAl^{tot}$ (v mol kg⁻¹), jako funkce tlaku (a) a logaritmu hustoty vody, $\log \rho$ (b). Chyba experimentálního měření je menší než grafický symbol.

Zkratky: B83_exp_data (Becker, 1983); TM07_exp_data (Tropper a Manning, 2007).



Obr. 4.5. Rozpustnost korundu za konstantního tlaku 20 kbar, vyjádřená jako logaritmus molální koncentrace, $\log mAl^{\text{tot}}$ (v mol kg^{-1}), jako funkce teploty (a) a převrácené teploty, $1/T$ (b). Chyba experimentálního měření je menší než grafický symbol.

Zkratky: TM07_exp_data (Tropper a Manning, 2007).

vody ε , a tento roste směrem do vyšších teplot (maximální rozdíly předpovědí zhruba 0,4 řádu). Nejvíce se experimentálním výsledkům v celém studovaném teplotním rozmezí blíží předpovědi testovacích kombinací S14_IAPWS_S14, S14_CORK98_S14 a S14_PS94_S14 (tab. 4.6).

4.3.3. Výpočet rozpustnosti kalcitu za vysokých teplot a tlaků

Kalcit je běžnou součástí mineralogie sedimentárních hornin, sekundárním nebo akcesorickým minerálem v magmatických a metamorfovaných horninách, případně se také často vyskytuje v podobě kalcitové výplně hydrotermálních žil (např. Rimstidt, 1997; Manning et al., 2013). Rozpouštěním kalcitu ve vodě vznikají karbonáty bohaté roztoky, které hrají významnou roli při hydrotermálních interakcích s horninovým prostředím v korových i plášťových podmínkách a při vzniku ložisek některých nerostných surovin. Znalost rozpustnosti kalcitu v hydrotermálních roztocích umožňuje kvantifikaci a pochopení těchto procesů, včetně přenosu uhlíku v zemském nitru, tedy hlubinné části globálního uhlíkového cyklu (Kerrick a Connolly, 2001; Caciagli a Manning, 2003).

Tab. 4.7. Chemické rovnováhy systému $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Rovnováha	K
$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	K_w
$\text{CaCO}_3(\text{cc}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	K_{11}
$\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	K_{12}
$\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	K_{13}
$\text{CaCO}_3(\text{cc}) + \text{H}^+ = \text{CaHCO}_3^+$	K_{14}
$\text{CaCO}_3(\text{cc}) = \text{CaCO}_3^0(\text{aq})$	K_{15}

Symbol K značí rovnovážnou konstantu reakce.

Kalcit se v čisté vodě, systému uzavřeném vůči CO_2 rozpouští převážně kongruentně, tj. tvoří především elektricky nabitě ionty (Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^-) přecházející do roztoku ve stejných stechiometrických poměrech jako v původní molekule kalcitu. Mimo tyto specie je nutné v soustavě $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ dále uvažovat přítomnost ve vodě rozpuštěného oxidu uhličitého, $\text{CO}_2(\text{aq})$, vodných komplexů Ca^{2+} (CaHCO_3^+ , $\text{CaCO}_3(\text{aq})$) a hydroxylového aniontu, OH^- . Některé další vodné komplexy Ca^{2+} jako jsou CaOH^+ se v tomto systému vyskytují ve velmi

malých koncentracích a lze jejich přítomnost v roztoku zanedbat (např. Caciagli a Manning, 2003; Dolejš a Manning, 2010). Celková rozpustnost kalcitu, mCa^{tot} , je řízena několika dílčími rovnovahami, uvedenými v tabulce (4.7).

Pro výpočet termodynamických vlastností specií kalcitu byla použita pouze jediná termodynamická databáze SUPCRT (Shock et al., 1989, 1997; Shock a Koretsky, 1995; Sverjensky et al., 1997; Plyasunov a Shock, 2001). Rozpustnost kalcitu byla proto počítána podle jediné množiny chemických rovnovah (tab. 4.7). Koncentrace vodných specií, vznikajících těmito rovnovahami, lze vypočítat z rovnovážných konstant (tab. 4.7) dle následujících rovnic:

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_{11}}{[CO_3^{2-}] \cdot \gamma_{CO_3^{2-}} \cdot \gamma_{Ca^{2+}}}, \quad (4.41)$$

$$[CO_2(aq)] = \frac{[HCO_3^-] \cdot \gamma_{HCO_3^-} \cdot [H^+] \cdot \gamma_{H^+}}{K_{12} \cdot a_{H_2O} \cdot \gamma_{CO_2(aq)}}, \quad (4.42)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{[CO_3^{2-}] \cdot \gamma_{CO_3^{2-}} \cdot [H^+] \cdot \gamma_{H^+}}{K_{13} \cdot \gamma_{HCO_3^-}}, \quad (4.43)$$

$$[CO_3^{2-}] = \sqrt{\frac{K_{11}}{\gamma_{CO_3^{2-}}^2 \cdot \frac{[H^+]^2 \cdot \gamma_{H^+}^2 \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}}{a_{H_2O} \cdot K_{12} \cdot K_{13} \cdot \gamma_{CO_2(aq)}} + \frac{[H^+] \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}}{K_{13}} + 1}}, \quad (4.44)$$

$$[CaHCO_3^+] = K_{14} \cdot [H^+], \quad (4.45)$$

$$[CaCO_3^0(aq)] = \frac{K_{15}}{\gamma_{CaCO_3^0(aq)}}, \quad (4.46)$$

$$[OH^-] = \frac{K_w \cdot a_{H_2O}}{\gamma_{OH^-} \cdot [H^+] \cdot \gamma_{H^+}}, \quad (4.47)$$

kde a_{H_2O} je aktivita vody, γ_i je aktivitní koeficient pro $i \in \{H^+, OH^-, Ca^{2+}, HCO_3^-, CO_3^{2-}, CO_2(aq), CaCO_3^0(aq)\}$ a hranaté závorky značí molální koncentraci daných specií v mol kg⁻¹. Celková molalita Ca, mCa^{tot} , vyjadřující rozpustnost kalcitu je rovna:

$$mCa^{tot} = [Ca^{2+}] + [CaHCO_3^+] + [CaCO_3^0(aq)]. \quad (4.48)$$

Dalšími rovnicemi doplňujícími soustavu rovnic (4.41) až (4.47) jsou (i) rovnice nábojové bilance, vycházející z koncentrací nabitých specií; (ii) rovnice hmotové bilance určená pro rozpouštění kalcitu, CaCO_3 , ekvivalencí molalit CO_3^{2-} a molality $m\text{Ca}^{\text{tot}}$ (rovnice 4.48). Tato soustava rovnic byla následně řešena numericky metodou bisekce (viz výše).

Chování rozpustnosti kalcitu v teplotně tlakovém prostoru a vliv jednotlivých proměnných a vstupních dat byly studovány pomocí testovacích kombinací, uvedených v tabulce (4.8). Vzhledem k dostupnosti pouze jediné sady termodynamických dat se tyto kombinace liší použitou rovnicí pro hustotu a dielektrickou konstantu vody.

Tab. 4.8. Sada termodynamických dat a kombinace rovnic pro ϵ , ρ , použitých ke studiu rozpustnosti kalcitu.

Kombinace (zkratka)	Sada termodynamických dat	Stavová rovnice vody (ρ)	Rovnice pro dielektr. konstantu vody (ϵ)
SUPCRT_IAPWS_IAPWS	SUPCRT	Wagner a Pruss, 2002	Fernandéz et al., 1997
SUPCRT_IAPWS_M08	SUPCRT	Wagner a Pruss, 2002	Marshall, 2008a
SUPCRT_IAPWS_S14	SUPCRT	Wagner a Pruss, 2002	Sverjensky et al., 2014
SUPCRT_CORK98_IAPWS	SUPCRT	Holland a Powell, 1998	Fernandéz et al., 1997
SUPCRT_CORK98_M08	SUPCRT	Holland a Powell, 1998	Marshall, 2008a
SUPCRT_CORK98_S14	SUPCRT	Holland a Powell, 1998	Sverjensky et al., 2014
SUPCRT_PS94_IAPWS	SUPCRT	Pitzer a Sterner, 1994	Fernandéz et al., 1997
SUPCRT_PS94_M08	SUPCRT	Pitzer a Sterner, 1994	Marshall, 2008a
SUPCRT_PS94_S14	SUPCRT	Pitzer a Sterner, 1994	Sverjensky et al., 2014

Zkratka: SUPCRT (Shock et al., 1989, 1997; Shock a Koretsky, 1995; Sverjensky et al., 1997; Plyasunov a Shock, 2001).

V následujících podkapitolách (4.3.3.1. – 4.3.3.3) budou popsány výsledky studia chování rozpustnosti kalcitu: (i) za konstantní teploty 600 °C jako funkce tlaku a hustoty vody; (ii) za konstantního tlaku 10 kbar jako funkce teploty.

Děj za konstantní teploty 600 °C reprezentuje teplotně tlakové podmínky kontaktní a regionální metamorfózy, tj. interakce fluidních fází uvolněných při vmístění plutonu do okolních, karbonáty bohatých hornin a hydrotermálních roztoků s v podmínkách amfibolitové až eklogitové facie.

4.3.3.1. Výpočet rozpustnosti kalcitu za konstantní teploty 600 °C

Za teploty 600 °C existují experimentální měření rozpustnosti kalcitu (Fein a Walther, 1989; Caciagli a Manning, 2003) jen v rozmezí tlaků 2 – 16 kbar. Podle nich rozpustnost kalcitu

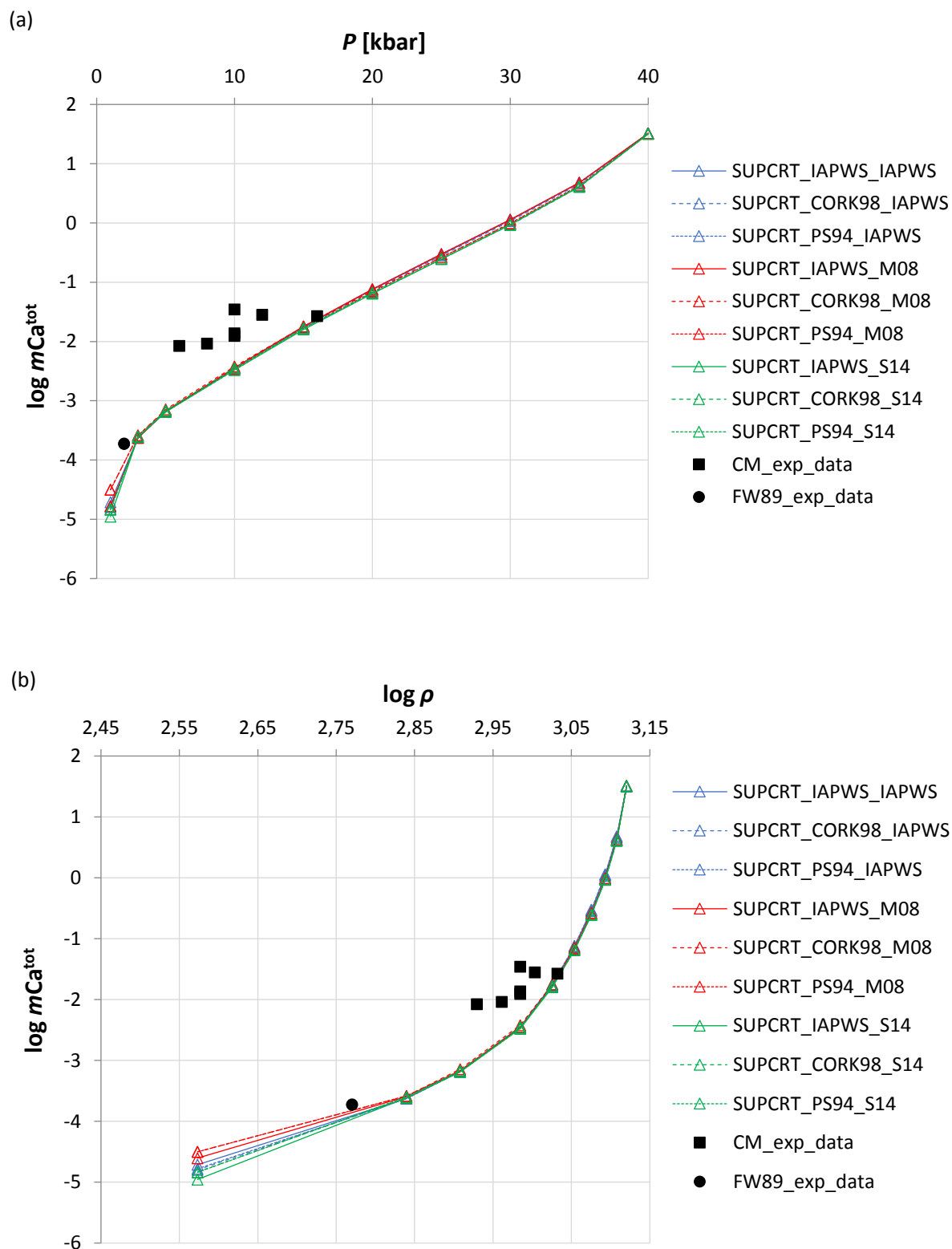
v logaritmické škále (mol.kg^{-1}) roste z přibližně -3,7 za 2 kbar na -1,6 za tlaku 16 kbar (obr. 4.6a). Teoreticky vypočtené hodnoty rozpustnosti kalcitu podle dílčích testovacích kombinací (tab. 4.8) jsou v celém tlakovém rozmezí téměř identické, menší absolutní odchylky (max. 0,45) se objevují pouze za nejnižšího tlaku (1 kbar). V rozmezí tlaků 5 – 40 kbar narůstají hodnoty logaritmu rozpustnosti téměř lineárně s tlakem. Tyto předpovědi se nejvíce blíží experimentálním datům za tlaků 1 kbar a 16 kbar, v rozmezí tlaků 6 – 12 kbar se však dosahují absolutních odchylek v rozmezí zhruba 0,3 – 1.

Závislost rozpustnosti kalcitu na hustotě vody (obr. 4.6b) je podle předpovědi teoretických výpočtů nelineární – směrem do vyšších hustot vody pozorujeme rychlejší nárůst rozpustnosti kalcitu. Experimentální data však tento typ závislosti přímo neimplikují.

4.3.3.2. Výpočet rozpustnosti kalcitu za konstantního tlaku 10 kbar

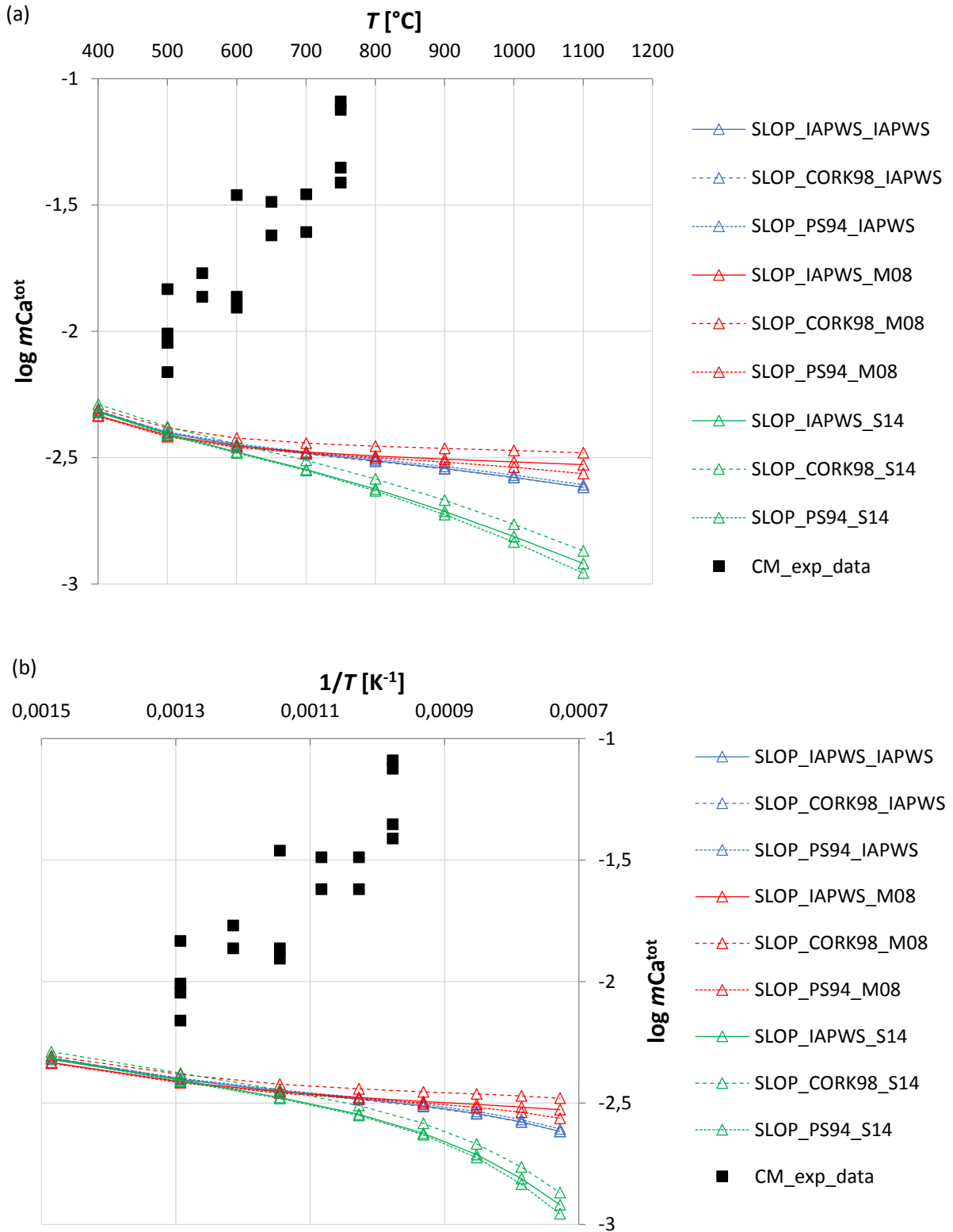
Podle experimentálních dat (Caciagli a Manning, 2003) je rozpustnost kalcitu za konstantního tlaku 10 kbar progradní, tj. roste s rostoucí teplotou (obr. 4.7a,b). V logaritmickém měřítku rozpustnost kalcitu roste z přibližně -2,2 až -1,8 při teplotě 500 °C na -1,4 až -1,1 při teplotě 750 °C, přičemž zhruba lineární trend rozpustnosti v závislosti na teplotě je zatížen značným reziduálním rozptylem (přibližně 0,5 logaritmických jednotek).

Oproti tomu teoretické výpočty rozpustnosti podle všech testovacích kombinací předpovídají retrogradní rozpustnost, tj. rozpustnost kalcitu klesající s rostoucí teplotou. V teplotním rozmezí 400 – 600 °C se předpovědi všech testovacích kombinací téměř shodují: rozpustnost kalcitu v logaritmickém měřítku klesá z přibližně -2,3 při teplotě 400 °C na -2,4 až -2,5 při 600 °C. S dalším růstem teploty se předpovědi jednotlivých testovacích kombinací rozcházejí – rychlost tohoto poklesu závisí na zvoleném modelu pro dielektrickou konstantu vody. Nižší hodnoty předpovídají testovací kombinace obsahující Sverjenského rovnici (Sverjensky et al., 2014) pro výpočet dielektrické konstanty, vyšší jsou naopak hodnoty předpovědí, vypočtené pomocí rovnic M08 (Marshall, 2008a) a IAPWS (Fernández et al., 1997). Experimentální data a výsledky teoretických výpočtů se liší až o 0,2 logaritmických jednotek při teplotě 500 °C až 1,5 řádu za teploty 750 °C. Při teplotách vyšších než 750 °C nemáme za konstantního tlaku 10 kbar k dispozici žádná experimentální měření, můžeme ale předpovídat další růst divergence mezi experimentálními daty a výsledky teoretických výpočtů.



Obr. 4.6. Rozpustnost kalcitu za konstantní teploty 600 °C, vyjádřená jako logaritmus molální koncentrace, $\log m_{\text{Ca}^{\text{tot}}}$ (v mol kg^{-1}) jako funkce tlaku (a) a logaritmu hustoty, $\log \rho$ (b). Chyby experimentálního měření jsou menší než grafické symboly.

Zkratky: CM_exp_data (Caciagli a Manning, 2003), FW89_exp_data (Fein a Walther, 1989).



Obr. 4.7. Rozpustnost kalcitu za konstantního tlaku 10 kbar, vyjádřená jako logaritmus molální koncentrace, $\log m\text{Ca}^{\text{tot}}$ (v mol kg^{-1}) jako funkce teploty (a) a převrácené teploty, $1/T$ (b). Chyby experimentálního měření jsou menší než grafické symboly.

Zkratky: CM_exp_data (Caciagli a Manning, 2003).

5. Diskuze

Termodynamické výpočty rozpustnosti minerálů v čisté vodě za vysokých teplot a tlaků představují důležitý nástroj pro studium interakcí hydrotermálních roztoků a hornin, resp. jejich minerálů, nebo látkových toků v různých geologických prostředích. Nezbytným předpokladem je však existence dostatečně přesného modelu, jenž splňuje následující kritéria: (i) je použitelný kontinuálně v širokém rozmezí teplot a tlaků; (ii) umožňuje extrapolaci do oblastí s malou hustotou, popř. absencí experimentálních dat; (iii) zahrnuje dostatečný počet složek, aby jím bylo možné aproximovat chování skutečných přírodních hydrotermálních systémů; (iv) vystihuje experimentální měření rozpustností zájmových minerálů.

V této práci jsme se počítali rozpustnosti tří minerálů (křemene, korundu a kalcitu) pomocí široce používaného Helgesonova-Kirkhamova-Flowersova modelu pro výpočet Gibbsových energií vodných specií (kap. 4.2.5) a testovali výše zmíněná kritéria. Tento model je mj. součástí mnoha v geologických vědách rozšířených softwarů (de Capitani a Petrakakis, 2010; Johnson et al., 1992; Connolly, 2005). Jako horní hranice jeho platnosti bývá uváděna teplota 1000 °C a tlak 5 kbar, omezená je i jeho použitelnost v bezprostředním okolí kritického bodu vody (např. Helgeson et al, 1981; Shock et al, 1992). V poslední době byl významně rozšířen Facqem et al. (2014), Sverjenským et al. (2014) a Galvézem et al. (2016). Do Helgesonova-Kirkhamova-Flowersova modelu vstupují především: (i) termodynamická data vodných specií (kap. 4.2; tab. 4.2); (ii) hustota vody (kap. 2); (iii) dielektrická konstanta vody (kap. 3).

Předchozí studie zdůrazňovaly vliv dielektrické konstanty na funkčnost HKF modelu (Pan et al., 2013) a mnohem méně pozornosti bylo věnováno roli dalších parametrů – hustoty vody a sady termodynamických dat vodných specií, jejichž vliv na přesnost a extrapolační schopnosti modelu jsou jen málo prozkoumány. Na známé nedostatky HKF modelu, zejména jeho selhávání za vysokých tlaků (> 5 kbar) a neschopnost reprodukovat lineární závislost logaritmu rovnovážné konstanty a logaritmu hustoty vody vyplývající z experimentálních studií, upozornila již dříve řada publikovaných studií (Manning, 1998, Dolejš a Manning, 2010, Dolejš, 2013). Současný stav poznání tak neumožňuje určit, zda jsou nedostatky HKF modelu vlastností náležející přímo jeho formulaci (funkční formě), nebo zda odrážejí omezený rozsah a správnost termodynamických dat vodných specií použitých k jeho

kalibraci. Nicméně, nově publikované databáze termodynamických dat vodných specií silikátů (Sverjensky et al., 2014; Miron et al., 2016), oxidů hliníku (Sverjensky et al., 2014; Miron et al., 2016) poskytují prostor tuto otázku řešit.

V této diskuzi se zaměříme na několik specifických otázek souvisejících s výpočtem rozpustnosti minerálů v hydrotermálních fluidech: (i) které ze vstupních dat a příspěvků HKF modelu (kapitola 4.2.5; Helgeson et al., 1981) (hustota vody, dielektrická konstanta vody, termodynamická data vodných specií) mají největší vliv na výsledné hodnoty rozpustnosti? (ii) poskytují nově publikované databáze termodynamických dat vodných specií (Sverjensky et al., 2014; Miron et al., 2016) přesnější hodnoty rozpustnosti minerálů než jejich starší alternativy (Shock et al., 1989, 1997; Shock a Koretsky, 1995; Sverjensky et al., 1997; Plyasunov a Shock, 2001)? (iii) platí stále závěry studií upozorňujících na nedostatky HKF modelu (Dolejš, 2013)? Nelze nalézt kombinace vstupních modelů pro výpočet hustoty vody, dielektrické konstanty vody a termodynamických databází tak, aby co nejlépe vystihovaly experimentální data? Pokud ne, můžeme nalézt jiné příčiny dysfunkčnosti modelu? Lze model rekalibrovat nebo je třeba vytvořit zcela nový model a potřebujeme nová experimentální data? (iv) ve kterých oblastech teplotně tlakového prostoru umožňuje HKF model spolehlivou predikci rozpustnosti minerálů? Které geologické procesy a s nimi spojené hydrotermální interakce lze, resp. nelze tímto modelem kvantifikovat (studovat)?

K zodpovězení těchto otázek musíme nejprve přistoupit k vyhodnocení chování různých funkčních forem rovnic pro předpověď hustoty a dielektrické konstanty vody v teplotně tlakovém prostoru. Následně budeme diskutovat výsledky výpočtů rozpustnosti křemene, kalcitu a korundu a chování současné verze HKF modelu v teplotně tlakovém prostoru.

5.1. Diskuze výsledků testování objemových vlastností vody

Stavové rovnice vody (tab. 2.2) byly testovány podle pěti teplotně tlakových drah v širokém rozmezí teplot a tlaků a jejich vypočtené předpovědi byly porovnávány s předpověďmi mezinárodního standardu IAPWS (Wagner a Pruss, 2002). Objemové vlastnosti vody, předpovězené těmito rovnice, mj. vstupují do výpočtů rozpustnosti minerálů ve vodě (Helgeson et al., 1981; Dolejš, 2013). Proto je žádoucí výběr, resp. doporučení takové rovnice, která je ve zkoumaných teplotách a tlacích platná, popř. je možné ji spolehlivě extrapolovat za hranice její platnosti.

Z této práce vyplývá, že relativní odchylky předpovědí většiny rovnic od předpovědí IAPWS (Wagner a Pruss, 2002) podél všech studovaných teplotně tlakových drah kromě případu křivky varu dosahovaly max. ± 5 %. Z tohoto důvodu nelze ve výsledcích rozpustnostních výpočtů (kap. 4.3) pozorovat významný vliv použité stavové rovnice pro výpočet objemových vlastností vody.

Za nízkého tlaku (např. 1 kbar) obecně u většiny rovnic pozorujeme kolísavost trendů předpovědí molárních objemů (obr. 2.2); s rostoucím tlakem tato kolísavost ustává a relativní odchylky získávají více monotónní trend (obr. 2.3), ačkoliv samotné hodnoty odchylek mohou být vyšší než za tlaku nízkého. Toto chování je matematickým artefaktem, vyplývajícím z fitování velkého množství experimentálních dat v oblasti relativně nižších teplot a tlaků polynomy vyšších stupňů, jejichž chování v oblasti vyšších teplot a tlaků je řízeno jejich nejvýznamnějším členem. V prostředí nízkých tlaků vykazuje největší relativní odchylky rovnice Maova (Mao et al., 2011), kde tyto dosahují až 14 % (obr. 2.2, 2.3). Nicméně, i tak tato rovnice vykazuje relativně nízké odchylky i v podmínkách tlaků mnohem nižších, než je její deklarovaná dolní mez platnosti (od 10 kbar). Vysokých relativních odchylek (až 14 %) od IAPWS při modelovém případě za konstantního tlaku 1 kbar dosahuje za vysokých teplot také Sakaneho rovnice. Obecně nejmenšího souladu dosahují předpovědi jednotlivých studovaných rovnic podél křivky varu vody, kde se jejich relativní odchylky od IAPWS s růstem teploty a tlaku pohybují až v desítkách procent, v okolí kritického bodu pak selhávají zcela (obr. 2.6), neboť derivace termodynamických potenciálů ze své podstaty divergují do nekonečných hodnot (Anderson, 2005).

Z výsledků testování a s přihlédnutím k uvedeným nedostatkům vyplývá, že žádná z testovaných funkčních forem stavových rovnic vody (MRK, viriální, empirické, potenciálové; kap. 2.2 až 2.5) nevykazuje výrazně vyšší výkonnost než ostatní formy. Ačkoli se ve všech modelových případech předpovědím empirické rovnici IAPWS nejvíce blíží předpovědi Pitzerovy-Sternerovy rovnice (Pitzer a Sterner, 1994), jež je také empirická, novější Sakaneho (Sakane et al., 2001) a Maova (Mao et al., 2011) empirické rovnice naopak předpovídají místy hodnoty molárních objemů nejvíce se od IAPWS lišící (až 14 %). Předpovědi upravené Redlichovy-Kwongovy rovnice Hollanda a Powella (CORK 98; Holland a Powell, 1998) jsou ve srovnání s mezinárodním standardem trvale podhodnoceny (relativní odchylky do -3 %, s výjimkou výpočtů podél křivky varu). Nízkých relativních odchylek předpovězených molárních objemů od IAPWS (do 2 %) dosahují za vyšších teplot a tlaků viriální Duanovy-Zhangovy rovnice (Zhang a Duan, 2005; Duan a Zhang, 2006).

Potenciálová Churakova-Gottschalkova (Churakov a Gottshalk, 2003) rovnice poskytuje IAPWS nejbližší předpovědi podél geotermálních gradientů a křivky varu. Nicméně za nízkých tlaků, kde autoři deklarují platnosti této rovnice, ukazují výsledné hodnoty molárních objemů poměrně kolísavý trend (obr. 2.2; 2.3).

Provedené výpočty ukazují, že nejhorších výkonů stavové rovnice vody dosahují v podmínkách mělkých hydrotermálních procesů, při tlacích do 1 kbar. Objemové vlastnosti fluidních fází za konstantní teploty, subdukčních fluid, fluid uvolněných při vzniku magmat při parciálním tavení kůry a podél chladnějších geotermálních gradientů lze s použitím stávajících stavových rovnic předpovídat relativně uspokojivě. Jako problematické se dále jeví předpovídání objemových vlastností superkritických fluidních fází při extrémních teplotách (nad 1000 °C). Obr. 2.4; 2.5 ukazují, že za těchto podmínek směrem do vyšších teplot a tlaků relativní odchylky studovaných stavových rovnic rostou, jejich trendy však zůstávají vzájemně konzistentní. Proto lze jejich funkční formy považovat za dostatečné a jejich nepřesnost je dána absencí experimentálních měření hustoty vody v problematických regionech teplotně tlakového prostoru (Wagner a Pruss, 2002).

Rozdíly v objemových vlastnostech vody propagují prostřednictvím integrálu objemu podle tlaku do očekávatelných rozdílů v Gibbsových energiích fluidní fáze. Ve studovaných teplotně tlakových podmínkách se tyto rozdíly pohybují v řádech jednotek kJ mol^{-1} a blíží se tak velikosti experimentální chyby stanovení Gibbsovy energie pevných fází (Holland a Powell, 1998).

5.2. Diskuze výsledků testování rovnic pro dielektrickou konstantu a Bornovy hydratační energie

Helgesonův-Kirkhamův-Flowersův model (Helgeson et al., 1981) pro výpočet rozpustnosti minerálů obsahuje člen určující Bornovu energii (rovnice 3.4), jež je funkcí dielektrické konstanty vody jako rozpouštědla. Na rozdíl od objemových vlastností, určených stavovými rovnicemi vody, v případě dielektrické konstanty vody existují výrazně větší relativní odchylky předpovědí jejích hodnot na základě různých modelů pro dielektrickou konstantu.

Celkové relativní odchylky předpovědí hodnot dielektrické konstanty od IAPWS (Fernández et al., 1997) dosahují pro většinu funkčních forem a jejich kalibrací podél zájmových teplotně tlakových drah desítek až stovek procent (obr. 3.2 – 3.6) a chování jednotlivých rovnic se výrazně liší podle funkční formy a způsobu odvození rovnice. Předpovědi rovnic

kirkwoodovského typu (Pitzer, 1983a; Wassermann et al., 1995) podle studovaných teplotně tlakových drah vystihují trendy standardu IAPWS, nicméně výrazně podhodnocují jejich hodnoty o jednotky až desítky procent (např. obr. 3.3). Historicky starší Franckova rovnice (Franck et al., 1990) ze skupiny rovnic odvozených na základě molekulárního modelu dipolárních tuhých koulí výrazně nadhodnocuje hodnoty dielektrické konstanty v podmínkách do 400 °C (za nejnižších teplot až o stovky procent; obr. 3.4). Tyto podmínky nicméně leží mimo rozsah deklarované platnosti Franckovy rovnice. Zmíněný nedostatek odstraňuje stávající Sverjenského rovnice (Sverjensky et al., 2014), jež ve stejných podmínkách poskytuje předpovědi konsistentní se standardem IAPWS, nicméně její predikční schopnost částečně selhává v podmínkách nízkých tlaků a vysokých teplot, kdy hodnotu dielektrické konstanty podhodnocuje až o 40 % (obr. 3.2). Tento nesoulad může být způsoben poklesem hustoty vody v podmínkách nízkých tlaků a vysokých teplot, a tudíž selháním platnosti modelu interakce tuhých koulí, který je spíš vhodný pro popis vysokohustotního média. Empirické rovnice využívající funkční formu mocninné řady, tj. Helgesonova-Kirkhamova (Helgeson a Kirkham, 1974), Uematsuova-Franckova (Uematsu a Franck, 1980), Johnsonova-Nortonova-Shockova (Johnson a Norton, 1991; Shock et al., 1992), zcela přirozeně selhávají i při sebemenší extrapolaci mimo rozsah jejich deklarované platnosti (obr. 3.2; 3.4; 3.5).

Nejvíce se předpovědím standardu IAPWS pro všechny modelové případy blíží předpovědi empirické Marshallovy rovnice (Marshall, 2008a), která umožňuje i širokou extrapolaci mimo své deklarované rozmezí platnosti (obr. 3.2 – 3.5). Interpolační i extrapolační schopnost této rovnice spočívá ve využití lineárního vztahu mezi logaritmem hustoty a dielektrické konstanty vody (Yeatts et al., 1971; Dolejš, 2013). Tím obchází nutnost použití polynomiálního rozvoje náchylného k překmitům mimo rozsah kalibračních dat a její relativní odchylky se ve většině případů pohybují v rámci prvních procent. Stejně zákonitosti využívá i Sverjenského rovnice (Sverjensky et al., 2014), která je nicméně kalibrována na základě sady dat, odvozené z rekalibrované Franckovy rovnice (Franck et al., 1990) založené na modelu tuhých koulí, a proto jsou její předpovědi kvantitativně méně přesné vůči IAPWS ve srovnání s Marshallovou rovnicí (Marshall, 2008a).

Hodnota dielektrické konstanty vody propaguje do hodnoty Bornovy hydratační energie vodné specie (rovnice 3.4; Atkins a McDermott, 1982). Pro výpočet Bornovy energie byly vybrány dielektrické konstanty vody vypočtené pomocí rovnice standardu IAPWS (Fernandéz et al., 1997) a pomocí stávajících, resp. stabilně extrapolujících rovnic (S14 a M08; Sverjensky et al., 2014; Marshall, 2008a). Hustota vody vystupující jako vstupní parametr

v těchto rovnicích pochází z trojice stavových rovnic: CORK 98, IAPWS a PS94 (Pitzer a Sterner, 1994; Holland a Powell, 1998; Wagner a Pruss, 2002).

Porovnání testovaných kombinací rovnic ukazují, že (i) hodnoty Bornovy energie vypočtené pomocí rovnice S14 jsou oproti IAPWS s rostoucí teplotou i tlakem i podél studovaných geotermálních gradientů nadhodnoceny, až o zhruba 3 % (např. obr. 3.8). Nadhodnocení se začíná projevovat za teplot 500 – 700 °C a odráží za vyšších teplot klesající trend dielektrické konstanty podle modelu S14 ve srovnání s IAPWS (např. obr. 3.4). Naproti tomu, Bornovy energie vypočtené pomocí M08 jsou s IAPWS konzistentní (odchylka maximálně 0,6 %); (ii) ve srovnání s vlivem rovnice pro výpočet dielektrické konstanty má volba stavové rovnice vody pouze druhořadý význam (obr. 3.9). Různé sady hodnot Bornovy energie vypočtené na základě různých stavových rovnic vody s použitím identické rovnice pro dielektrickou konstantu se vzájemně liší maximálně o 0,6 % (obr. 3.9) a hodnoty vypočtené na základě stavové rovnice CORK 98 vykazují systematicky nižší hodnoty ve srovnání se standardem IAPWS.

Vzhledem k tomu, člen Bornovy energie dále propaguje do HKF modelu k výpočtu rozpustnosti minerálů (Helgeson et al., 1981; Tanger a Helgeson, 1988), podobný efekt pozorujeme i při výpočtech rozpustnosti. Převažuje zde vliv volby rovnice pro výpočet dielektrické konstanty vody nad volbou stavové rovnice vody (viz kap. 4.3).

5.3. Rozpustnost minerálů křemene, korundu a kalcitu pomocí HKF modelu

Výpočty rozpustnosti studovaných minerálů pomocí Helgesonova-Kirkhamova-Flowersova modelu (Helgeson et al., 1981; Tanger a Helgeson, 1988) ukázaly značný nesoulad mezi předpověďmi jednotlivých sad termodynamických parametrů a experimentálních měření (tab. 4.1, 4.2; kap. 4.3). Tato srovnání poskytují komplexní pohled na funkčnost nejen celého HKF modelu, ale také na prediktivní schopnosti a přesnost termodynamických databází a posouzení vlivu objemových a dielektrických vlastností vody, resp. jejich hodnot, na výslednou předpověď rozpustnosti daného minerálu.

Vliv jednotlivých stavových rovnic pro vlastnosti vody na rozpustnost minerálů za vysokých teplot a tlaků nebyl dosud studován. Zde provedené výpočty ukazují, že na rozdíl od vlivu sady termodynamických parametrů je vliv objemových a dielektrických vlastností vody pouze druhořadý (obr. 4.2 až 4.5). Oba vlivy se nejvíce projevují za velmi vysokých teplot a tlaků nebo v podmínkách nízké hustoty vody a vliv dielektrických vlastností má obecně dominantní

význam nad vlivem vlastností objemových (např. obr. 4.1, 4.5). Kvantitativně se obvyklé rozpětí předpovědí molální koncentrace specií pro různé stavové a dielektrické rovnice vody za vysokých teplot a tlaků pohybuje v hodnotách menších než desetina řádu pro křemen (obr. 4.3) po maximálně půl řádu v případě kalcitu (obr. 4.7). Vysoké rozdíly v předpovědích také ukazují výpočty rozpustnosti za nízkých tlaků (1 kbar), kde v závislosti na zvolených stavových rovnicích jednotlivých testovacích kombinací dosahují až poloviny řádu u křemene, korundu i kalcitu (obr. 4.1, 4.2, 4.4, 4.6). Příklad rozpustnosti kalcitu v závislosti na teplotě za konstantního tlaku 10 kbar představuje ukázkou s maximálním vlivem dielektrických a objemových vlastností vody za nejvyšších teplot a tlaků (obr. 4.7). Příčinou různě velkých rozpětí předpovědí rozpustnosti pro různé dielektrické rovnice za vysokých teplot a tlaků v závislosti na studovaném minerálu je chemismus jejich rozpouštění. Do elektrostatického Bornova příspěvku HKF modelu (rovnice 3.4, 4.15) propaguje vliv Bornova koeficientu, ω , jenž je kvadratickou funkcí náboje dané specie (Atkins a McDermott, 1982). Pro křemen, jenž se majoritně rozpouští na neutrální specii $\text{SiO}_2(\text{aq})$, resp. $\text{Si}_2\text{O}_4(\text{aq})$, dosahují vzájemné odchylky předpovědí nižších hodnot. Naopak kalcit tvoří v roztoku různé nabitě specie Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , a proto dosahují předpovědi rozpustnosti za vysokých teplot a tlaků větších vzájemných odchylek v závislosti na použité rovnici pro dielektrickou konstantu a hustotu vody. V případě korundu tvořícího v roztoku nabitě i neutrální specie pozorujeme přechodné chování mezi výše uvedeným případy.

Provedené výpočty ukazují, že model HKF v úzkém rozmezí teplotně tlakových podmínek může reprodukovat rozpustnosti křemene a korundu (obr. 4.1, 4.3, 4.4, 4.5) pouze s využitím termodynamické databáze Sverjenského (Sverjensky et al., 2014). Předpovědi rozpustnosti založené na ostatních testovaných termodynamických databázích Helgesonovy, Tagirovovy a Mironovy (Shock et al., 1989, 1997; Shock a Koretsky, 1995; Sverjensky et al., 1997; Plyasunov a Shock, 2001; Tagirov a Schott, 2001; Miron et al., 2016) se od experimentálních výsledků liší až o první řády (kap. 4.3). Databáze Sverjenského (Sverjensky et al., 2014) umožňuje přesné předpovědi rozpustnosti křemene a korundu podle studovaných teplotně tlakových drah. Modelovaná rozpustnost křemene přestává být uspokojivá při tlaku 20 kbar za teplot vyšších než 800 °C, kdy model rozpustnost progresivně podhodnocuje ve srovnání s experimentálními daty (obr. 4.3). Za konstantní teploty 900 °C a rostoucího tlaku (obr. 4.2) modelovaná rozpustnost křemene podle Sverjenského databáze (Sverjensky et al., 2014) zůstává podhodnocena a experimentální data jsou v lepším souladu s předpověďmi na základě termodynamické databáze Mirona et al. (2016).

V předpovědi rozpustnosti kalcitu dostupná termodynamická databáze (Shock et al., 1989, 1997; Shock a Koretsky, 1995; Sverjensky et al., 1997; Plyasunov a Shock, 2001) selhává jak v předpovědi trendu (rozpustnost v závislosti na teplotě za konstantního tlaku; obr. 4.7), tak v předpovědi kvantitativních hodnot rozpustnosti (obě studované teplotně tlakové dráhy; obr. 4.6, 4.7). Model HKF ve spojení s Helgesonovou databází (Shock et al., 1989, 1997; Shock a Koretsky, 1995; Sverjensky et al., 1997; Plyasunov a Shock, 2001) za izobarické dráhy (10 kbar) předpovídá retrográdní rozpustnost kalcitu, zatímco podle dostupných experimentálních dat i hustotního modelu (Dolejš a Manning, 2010) se v těchto podmínkách kalcit rozpouští prográdně (obr. 4.7).

Helgesonův-Kirkhamův-Flowersův model je z definice určen deseti parametry vodných specií ($\Delta G_{1,298}$, $S_{1,298}$, a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , a_5 , c_1 , c_2 , ω ; kap. 4.2.5) a v určitém rozmezí teplot a tlaků je schopen předpovídat rozpustnosti minerálů. Původní termodynamická databáze (Shock et al., 1989, 1997; Shock a Koretsky, 1995; Sverjensky et al., 1997; Plyasunov a Shock, 2001) určující tyto parametry pro nejdůležitější vodné specie neposkytuje kvantitativně uspokojivé předpovědi rozpustnosti minerálů (křemene a kalcitu; kap. 4.3.1, 4.3.3) v širokém rozmezí teplot a tlaků (Oelkers et al., 1995; Manning, 2013; obr. 4.1, 4.3, 4.6, 4.7), avšak trendy těchto předpovědí jsou v relativním kvalitativním souladu s trendy předpovědí hustotního modelu (Dolejš a Manning, 2010). Sverjensky et al. (2014) prokázal, že refitováním parametrů HKF modelu je možné jeho předpovědi přivést v lepší soulad s experimentálními měřeními rozpustnosti minerálů za vysokých teplot a tlaků. Za nižších podmínek (při teplotách přibližně do 500 °C a tlaku 2 kbar) dobře funguje novější kalibrace Miron et al. (2016), avšak při teplotách a tlacích výpočtů provedených v této práci jsou její předpovědi ve značném rozporu s experimentálními daty (obr. 4.1, 4.3, 4.4, 4.5).

Pro zjištění, zda uspokojivé chování kalibrace Sverjenského et al. (2014) za vysokých teplot a tlaků je na úkor její funkčnosti za laboratorních a nižších hydrotermálních podmínek byla provedena sada doplňujících výpočtů rozpustnosti křemene a korundu za teplot 25 °C, 1 bar; 200 °C, 1 kbar; 300 °C, 3 kbar s využitím termodynamické databáze Sverjenského et al. (2014) v porovnání s databázemi SUPCRT (Shock et al., 1989, 1997; Shock a Koretsky, 1995; Sverjensky et al., 1997; Plyasunov a Shock, 2001) a Mirona et al. (2016) (tab. 5.1).

Doplňující výpočty rozpustnosti křemene a korundu ukazují, že za nižších teplotně tlakových podmínek nedochází k výrazným divergencím v předpovědích založených na využití tří sad termodynamických dat. Kalibrace Sverjenského et al. (2014) zůstává za těchto podmínek

v uspokojivém souladu s předpověďmi ostatních kalibrací a relativní rozdíly dílčích kalibrací zůstávají na úrovni maximálně ~0,26 logaritmických jednotek (tab. 5.1).

Tab. 5.1. Testovací výpočty rozpustností křemen a korundu za nízkých teplotně tlakových podmínek.

Minerál	Teplota (°C)	Tlak (kbar)	Model	Log molalita (mol kg ⁻¹)
Křemen	25	0,001	SUPCRT	-4,028
			Miron et al., 2016	-3,907
			Sverjensky et al., 2014	-3,755
	200	1	SUPCRT	-2,323
			Miron et al., 2016	-2,252
			Sverjensky et al., 2014	-2,416
	300	3	SUPCRT	-1,651
			Miron et al., 2016	-1,588
			Sverjensky et al., 2014	-1,804
Korund	25	0,001	Tagirov, 2001	-6,873
			Miron et al., 2016	-6,757
			Sverjensky et al., 2014	-6,746
	200	1	Tagirov, 2001	-5,420
			Miron et al., 2016	-5,547
			Sverjensky et al., 2014	-5,283
	300	3	Tagirov, 2001	-4,835
			Miron et al., 2016	-4,910
			Sverjensky et al., 2014	-4,702

Všechny výpočty byly provedeny pouze s použitím rovnic mezinárodního standardu IAPWS (Wagner a Pruss, 2002; Fernández et al., 1997) jako jediných rovnic pro výpočet hustoty a dielektrických vlastností vody. Zkratka: SUPCRT (Shock et al., 1989, 1997; Shock a Koretsky, 1995; Sverjensky et al., 1997; Plyasunov a Shock, 2001).

5.4. Obecné otázky výpočtů rozpustnosti minerálů

V této kapitole se zaměříme na některé rysy chování rozpustnostních modelů, mající vztah k univerzálním fyzikálním zákonitostem souvisejících s termodynamikou rozpustnosti minerálů.

5.4.1. Závislost rozpustnosti minerálů na hustotě vody

Helgesonův-Kirkhamův-Flowersův model (Helgeson et al., 1981; Tanger a Helgeson, 1988) představuje zdaleka nejpoužívanější model pro výpočet rozpustnosti minerálu v geologických aplikacích (Dolejš a Wagner, 2008; Facq et al., 2014; Galvéz et al., 2016), jehož jedinou alternativu představují tzv. hustotní modely (Manning, 1994; Dolejš a Manning, 2010; Dolejš, 2013). Hustotní modely jsou založeny na existenci lineárního vztahu mezi logaritmem hustoty rozpouštědla (vody) a logaritmickou rozpustností minerálu za konstantní teploty. Tato korelace je empiricky popisována experimentálními daty a pro limitní případ nekonečně zředěných roztoků má fyzikální základ. Schopnost jakéhokoliv rozpustnostního modelu, resp. kalibrační sady jeho termodynamických dat, reprodukovat tento lineární trend tak představuje zajímavý nástroj pro posouzení jeho funkčnosti a extrapolovatelnosti.

Různé fyzikálně chemické přístupy k vlastnostem vodných specií za nekonečného zředění ukazují, že parciální standardní objem vodné specie V° je funkcí molárního objemu a izotermální stlačitelnosti vody:

$$V^\circ \approx f(V, \beta_w), \quad (5.1)$$

kde R je univerzální plynová konstanta, T je teplota a β_w je izotermální stlačitelnost vody. Výraz (5.1) propaguje do vztahu pro Gibbsovu energii:

$$G^\circ \approx f(RT \ln \rho_w), \quad (5.2)$$

kde G° je standardní Gibbsova energie vodné specie, resp. rozpouštědla reakce a ρ_w je hustota vody. Dosazením rovnice (4.8) za G° vzniká:

$$RT \ln K \approx RT \ln \rho_w, \quad (5.3)$$

kde K je rovnovážná konstanta reakce. Z rovnice (5.3) vyplývá, že pro nekonečně zředěné roztoky v rovnováze, kde rovnovážnou konstantu lze aproximovat jako molalitu hlavní specie S v roztoku, $K = mS$, existuje lineární závislost mezi logaritmem molality S a logaritmem hustoty vody (Dolejš a Hanková, 2018).

Z testovaných sad termodynamických dat popisujících rozpustnost křemene a korundu umožňují jen některé, a v případě kalcitu žádná dosažení lineární závislosti mezi logaritmy hustoty vody a rozpustnosti, kterou lze očekávat na základě výše uvedených teoretických argumentů a která je konzistentní s experimentálními daty. V případě rozpouštění křemene za 700 a 900 °C dodržuje lineární trend pouze model Sverjenského et al. (2014), zatímco modely

Mirona et al. (2016) i databáze SUPCRT (Shock et al., 1989, 1997; Shock a Koretsky, 1995; Sverjensky et al., 1997; Plyasunov a Shock, 2001) předpovídají konvexní trend logaritmu molality v závislosti na logaritmu hustoty vody (obr. 4.1; 4.2). Pro rozpouštění korundu za 700 °C ukazují všechny studované termodynamické databáze (Tagirov, 2001; Sverjensky et al., 2014; Miron et al., 2016) přibližně lineární trend, podobně jako dostupná experimentální data (Becker, 1983; Tropper a Manning, 2007) (obr. 4.4). V případě rozpouštění kalcitu je situace komplikovanější – jediná dostupná termodynamická databáze (Shock et al., 1989, 1997; Shock a Koretsky, 1995; Sverjensky et al., 1997; Plyasunov a Shock, 2001) nereprodukuje přibližně lineární trend experimentálních dat a předpovídá trend silně konvexního charakteru (obr. 4.6).

5.4.2. Závislost rozpustnosti minerálů na teplotě

Pro symbolicky zapsanou rovnici rozpouštění minerálů ve vodě zapsanou ve tvaru



kde min (s) je krystalický minerál a sp (aq) jeho vodná specie lze zapsat termodynamickou podmínkou rovnováhy (rovnice 4.8). V limitě zředěných roztoků, kde lze považovat aktivitní koeficienty rozpuštěných složek za jednotkové a za předpokladu jednotkové aktivity rozpouštěné pevné fáze lze tuto rovnici přeformulovat ve tvaru:

$$\Delta_r G + RT \ln m_{\text{sp(aq)}} = 0, \quad (5.5)$$

kde $m_{\text{sp(aq)}}$ je molalita rozpuštěné složky a ostatní použité symboly jsou identické jako v případě rovnice (4.8) (např. Atkins, 2002). Dosazením za $\Delta_r G^\circ$ z definice Gibbsovy energie a vyjádřením molality roztoku $m_{\text{sp(aq)}}$ získáváme:

$$\ln m_{\text{sp(aq)}} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}, \quad (5.6)$$

kde $\Delta_r H^\circ$ je standardní změna entalpie, $\Delta_r S^\circ$ je standardní změna entropie. Na omezeném teplotním intervalu, kde lze tepelné kapacity produktů i reaktantů považovat za sobě rovné, stává se konstantním i rozdíl jejich integrálů obsažených ve vyjádření entalpií a entropií reaktantů a produktů rovnice (5.4). Na takovém intervalu, obvykle širokém řádově první stovky stupňů celsia (Wood a Samson, 1998; Dolejš, 2013), tak rovnice (5.6) definuje přímku v prostoru logaritmu molality vs. převrácené hodnoty teploty.

U fyzikálně správné formulace parametrů modelu rozpustnosti (např. HKF) tak na omezeném teplotním intervalu za konstantního tlaku lze očekávat tento druh lineárního chování. Z testovaných sad termodynamických dat v případě rozpouštění křemene (20 kbar) tuto linearitu vystihuje pouze databáze Sverjenského et al. (2014), která se avšak za vyšších teplot výrazně odchyluje od experimentálních měření, která definují více konvexní trend. Databáze SUPCRT (Shock et al., 1989, 1997; Shock a Koretsky, 1995; Sverjensky et al., 1997; Plyasunov a Shock, 2001) a Mirona et al. (2016) ukazují mírně nelineární trend a jsou zcela v nesouladu s experimentálními daty (obr. 4.3). Pro korund určují experimentální data téměř lineární trend, kompatibilní s výpočty dle databáze Sverjenského et al. (2014). Databáze Tagirova (2001) sice linearitu reprodukuje, ale nepostihuje experimentální data. Nejméně se blíží lineárnímu trendu i experimentálním měřením databáze Mirona et al. (2016) (obr. 4.5). Nejméně přijatelné výsledky avšak můžeme pozorovat v případě kalcitu, kde jediná použitá databáze SUPCRT (Shock et al., 1989, 1997; Shock a Koretsky, 1995; Sverjensky et al., 1997; Plyasunov a Shock, 2001) reprodukuje téměř lineární trend slabě konkávní povahy, ale v opačném sklonu než ukazují experimentálními data (obr. 4.7).

5.4.3. Fyzikální podstata parametrů modelu HKF

Provedená srovnání chování rozpustnostního modelu (HKF) pro různé sady termodynamických dat ukazují, že nejspokojivěji reprodukovat experimentální data umožňuje databáze Sverjenského et al. (2014), která zároveň reprodukuje lineární trendy vycházející z teoretických úvah (kap. 5.4.1, 5.4.2). Tohoto výsledku databáze Sverjenského et al. (2014) dosahuje za cenu využití celkem 11 termodynamických parametrů modelu HKF pro každou vodnou specii a jejich vzájemně nezávislé kalibrace. Naproti tomu, původní kalibrace SUPCRT (Shock et al., 1989, 1997; Shock a Koretsky, 1995; Sverjensky et al., 1997; Plyasunov a Shock, 2001) a kalibrace na ní navazující (Tagirov, 2001) využívá fyzikálních závislostí v rámci sady 11 parametrů, z nichž pouze část vystupuje jako nezávislá na volbě ostatních. Mnohem nižší efektivní počet parametrů v těchto kalibracích následně vede k horší reprodukci trendů experimentálních dat za vyšších teplot a tlaků. Uvolnění těchto fyzikálních závislostí využívá Sverjenský et al. (2014) efektivně více parametrický model, ovšem za cenu ztráty jeho fyzikální podstaty.

6. Závěr

Tato práce kriticky hodnotí dosavadní znalost objemových a dielektrických vlastností vody a termodynamiky vodných specií za vysokých teplot a tlaků. Pomocí vlastních kódů v prostředí MATLAB a tabulkového editoru MS Excel byly provedeny výpočty molárního objemu a dielektrické konstanty vody za různých teplotních a tlakových gradientů pro testování a posouzení stavových vlastností vody a predikčních schopností jednotlivých modelů a jejich parametrů. Dále byly provedeny výpočty rozpustnosti třech reprezentativních minerálů (křemene, korundu a kalcitu) v čisté vodě za vysokých teplot a tlaků pomocí termodynamického modelování s využitím Helgesonova-Kirkhamova-Flowersova modelu (Helgeson et al., 1981; Tanger a Helgeson, 1988).

Výpočty objemových vlastností vody podle 10 stavových rovnic ukázaly ve studovaných teplotně tlakových podmínkách s výjimkou případu křivky varu pro většinu rovnic relativní shodu s rovnicí mezinárodního standardu IAPWS (Wagner a Pruss, 2002) s maximální odchylkou ± 5 %. Obecně vykazuje většina zvolených stavových rovnic kolísavost trendů předpovědi za nízkých tlaků (např. 1 kbar) díky využití většího množství experimentálních dat ke kalibraci v tomto teplotně tlakovém regionu. Větších relativních odchylek od IAPWS rovnice nabývají různé stavové rovnice také při teplotách nad 1000 °C kvůli nedostatku experimentálních dat v této oblasti, jimiž by bylo možné modely kalibrovat. Jako nejproblematictější se jeví chování vybraných stavových rovnic podél křivky varu vody, kde jejich relativní odchylky od IAPWS dosahují i desítek procent, a v okolí kritického bodu, kde dochází k úplné vzájemné divergenci trendů predikovaných hodnot.

Ve srovnání s výpočty objemových vlastností vody, předpovědi dielektrické konstanty vody podle 10 modelů dosahují obecně větších relativních odchylek od IAPWS, tj. ve většině případů desítek až stovek procent. Chování těchto modelů závisí na funkční formě a způsobu jeho kalibrace. Nejméně přijatelných výsledků dosahují empirické rovnice polynomiálního tvaru (např. Helgeson a Kirkham, 1974; Uematsu a Franck, 1980; Johnson a Norton, 1991; Shock et al., 1992), které v teplotně tlakových podmínkách mimo rozsah své deklarované platnosti předpovídají nereálné hodnoty dielektrické konstanty, tj. nelze je spolehlivě extrapolovat. Nejlépe předpovědi IAPWS vystihuje podle všech studovaných teplotně

tlakových závislostí empirická Marshallova rovnice, s maximální relativní odchylkou v řádu prvních procent, jejíž funkční forma se opírá o předpoklad lineárního vztahu mezi logaritmem hustoty vody a dielektrické konstanty. Testování citlivosti Bornovy energie na vstupní hodnoty hustoty a dielektrické konstanty vody ukázaly především na dominantní vliv použitého modelu pro dielektrickou konstantu nad vlivem použité stavové rovnice vody. Podobný efekt se také promítá do výpočtů rozpustnosti minerálů.

Výpočty rozpustnosti křemene, korundu a kalcitu pomocí různých sad termodynamických dat (Shock a Koretsky, 1995; Shock et al., 1997; Plyasunov a Shock, 2001; Tagirov, 2001; Sverjensky et al., 2014; Miron et al., 2016) ukázaly na zásadní význam zvolené termodynamické databáze na výsledné hodnoty rozpustnosti minerálů při výpočtech pomocí Helgesonova-Kirkhamova-Flowersova modelu. Dostatečné prediktivní síly, tj. schopnosti reprezentovat experimentální měření za zvolených teplotně tlakových podmínek, dosahuje pro křemen a korund pouze termodynamická databáze Sverjenského (Sverjensky et al., 2014), čehož bylo docíleno rekalicací původně fyzikálně provázaných parametrů modelu HKF. Předpovědi derivované z termodynamických databází Helgesona, Tagirova a Mirona (Shock et al., 1989, 1997; Shock a Koretsky, 1995; Sverjensky et al., 1997; Plyasunov a Shock, 2001; Tagirov, 2001; Miron et al., 2016) se v různých částech teplotně tlakového prostoru liší od experimentálních výsledků až o první řády molální koncentrace. Výpočty rozpustnosti kalcitu podle pro tento minerál jediné termodynamické databáze (Shock et al., 1997; Shock a Koretsky, 1995; Plyasunov a Shock, 2001) neumožňují reprezentovat experimentální měření podél žádné z obou studovaných teplotně tlakových gradientů. Sadu jedenácti parametrů HKF modelu můžeme považovat za dostatečnou k reprodukci experimentálně zjištěných rozpustností, avšak pouze v omezeném rozpětí teplotně tlakových podmínek.

Lineární závislost logaritmu rozpustnosti minerálu a logaritmu hustoty za konstantní teploty dokáže reprodukovat u křemene pouze Sverjenského databáze (Sverjensky et al., 2014), u korundu všechny studované databáze (Tagirov, 2001; Sverjensky et al., 2014; Miron et al., 2016), a linearitu navíc ukazují také experimentální měření. Lineárního vztahu mezi logaritmem rozpustnosti a reciprokou teplotou ($1/T$) za konstantního tlaku je možno dosáhnout u pouze křemene i korundu použitím Sverjenského, Mironovy a Tagirovovy databáze, avšak pouze Sverjenského databáze dokáže v omezených teplotně tlakových podmínkách zároveň reprezentovat experimentální data.

Ze všech provedených výpočtů vyplývá, že Helgesonův-Kirkhamův-Flowersův model umožňuje do jisté reprezentovat experimentální data za vysokých teplot a tlaků, avšak pouze

při upuštění od původního konceptu fyzikálně provázaných parametrů modelu a jejich recalibrací na dostupná experimentální data, jako tomu je v případě Sverjenského databáze (Sverjensky et al., 2014). Tento přístup zároveň dle výsledků doplňujících výpočtů umožňuje relativně uspokojivou extrapolaci do nízkých hydrotermálních podmínek. Vzhledem k tomu, že termodynamická data pro vodné specie jsou v jednotlivých termodynamických databázích vzájemně závislé, nelze rekalibrované parametry používat ve vícesložkových soustavách. Provedené vyhodnocení hustotních a dielektrických vlastností vody a termodynamických vlastností vodných specií ukazuje, že nejslabším článkem je termodynamická parametrizace vodných specií a jejich interní konzistence. Uspokojivé predikce fázových rovnováh v přítomnosti vícesložkových vodných roztoků bude za širokého rozpětí teplot a tlaků pravděpodobně možné dosáhnout teprve odvozením nového termodynamického modelu, který nahradí stávající Helgesonův-Kirkhamův-Flowersův přístup.

8. Literatura

- Ague J. J. (1994): Mass transfer during Barrovian metamorphism of pelites, south-central Connecticut, I: Evidence for composition and volume change. *American Journal of Science* 294, 989 – 1057.
- Ague J. J. a Nicolescu S. (2014): Carbon dioxide released from subduction zones by fluid-mediated reactions. *Nature Geoscience* 7, 355–360.
- Albarède F. (1995): *Introduction to Geochemical Modeling*, Cambridge University Press, Cambridge, 543 str.
- Anderson G. M. (2005): *Thermodynamics of natural systems*, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, 648 str.
- Andersen H. C., Chandler D. a Weeks J. D. (1972): Role of repulsive forces in liquids: The optimized random phase approximation. *Journal of Chemical Physics* 56, 3812 – 3823.
- Atkins P. W. a MacDermott A. J. (1982): The Born equation and ionic solvation. *Journal of Chemical Education* 59, 359.
- Atkins P. W. a De Paula J. (2002): *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press, 1149 str.
- Becker K. H., Cemic L., Langer K. E. O. E. (1983): Solubility of corundum in supercritical water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1573 – 1578.
- Belonoshko A. a Saxena S. K. (1991): A molecular dynamics study of the pressure-volume-temperature properties of super-critical fluids: I. H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 381 – 387.
- Birch F. (1947): Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Physical Review* 71, 809 – 824.
- Bodnar R. J., Azbej T., Becker S. P., Cannatelli C., Fall A. a Severs M. J. (2013): Whole Earth geohydrologic cycle, from the clouds to the core: The distribution of water in the dynamic Earth system. *The Geological Society of America Special Paper* 500, 431 – 461.
- Born M. (1920): Volumen und Hydratationswärme der Ionen. *Zeitschr Physik* 1, 45 – 48.
- Brodholt J. a Wood B., (1993). Simulations of the structure and thermodynamic properties of water at high-pressures and temperatures. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* 98 (B1), 519 – 536.

- Bucher K. a Stober I. (2010): Fluids in the upper continental crust. *Geofluids* 15, 241 – 253.
- Caciagli N. C. a Manning C. E. (2003): The solubility of calcite in water at 5–16 kbar and 500–800 °C. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 146, 275 – 85.
- Connolly J. A. D. (2005): Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation. *Earth Planetary Science Letters* 236, 524 – 541.
- Churakov S. V. a Gottschalk M. (2003): Perturbation theory based equation of state for polar molecular fluids: I. Pure fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 2397 – 2414.
- Connolly J. A. D. (2005): Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation. *Earth and Planetary Science Letters*, 236, 524 – 541.
- Cooper R. J. (1982): Representation of the ideal-gas thermodynamic properties of water. *International Journal of Thermophysics* 3, 35 – 43.
- de Capitani C. a Petrakakis K. (2010): The computation of equilibrium assemblage diagrams with Theriak/Domino software. *American Mineralogist* 95, 1006 – 1016.
- Dolejš D. (2013): Thermodynamics of aqueous species at high temperatures and pressures: Equations of state and transport theory. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 76, 35 – 79.
- Dolejš D. a Wagner T. (2008): Thermodynamic modeling of non-ideal mineral-fluid equilibria in the system Si-Al-Fe-Mg-Ca-Na-K-H-O-Cl at elevated temperatures and pressures: Implications for hydrothermal mass transfer in granitic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 526 – 553.
- Dolejš D. a Manning C. E. (2010): Thermodynamic model for mineral solubility in aqueous fluids: Theory, calibration and application to model fluid-flow systems. *Geofluids* 10, 20 – 40.
- Dolejš D. a Hanková B. (2018): Mineral solubility in aqueous fluids: constraints on functionality and accuracy of equation of state for aqueous species. *Geophysical Research Abstracts* 20, 1 str.
- Duan Z., Møller N. a Weare J. H. (1992a): An equation of state for the CH₄-CO₂-H₂O system: I. Pure systems from 0 to 1000 °C and 0 to 8000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 2605 – 2617.
- Duan Z., Møller N. a Weare J. H. (1992b): An equation of state for the CH₄-CO₂-H₂O system: II. Mixtures from 50 to 1000 °C and from 0 to 1000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 2619 – 2631.

- Duan Z., Møller N. a Weare J. H. (1992c): Molecular dynamics simulation of *PVT* properties of geological fluids and a general equation of state of nonpolar and weakly polar gases up to 2000 K and 20,000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 3839 – 3865.
- Duan Z., Møller N., a Weare J. H. (1996): A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture *PVTX* properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1209 – 1216.
- Duan Z. a Zhang Z. (2005): Equation of state of the H₂O, CO₂, and H₂O–CO₂ systems up to 10 GPa and 2573.15 K: Molecular dynamics simulations with ab initio potential surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 2311 – 2324.
- Duan Z. a Zhang Z. (2006): Equation of state of the H₂O, CO₂, and H₂O–CO₂ systems up to 10 GPa and 2573.15 K: Molecular dynamics simulations with ab initio potential surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 2311 – 2324.
- Facq S., Daniel I., Sverjensky D. A. (2014): Aqueous carbonate speciation in equilibrium with aragonite under subduction zone conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 132, 375 – 390.
- Fegley B. (2013): Practical chemical thermodynamics for geoscientists. Elsevier, Academic press, 674 str.
- Fein J. a Walther J. V. (1989): Calcite solubility and speciation in supercritical NaCl–HCl aqueous fluids. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 103, 317 – 324.
- Fernández D. P., Goodwin A. R. H., Lemmon E. W., Levelt Sengers J. M. H., Williams R. C. (1997): A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from 238 K to 873 K at pressures up to 1200 MPa including derivatives and Debye–Hückel coefficients. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 26, 1125 – 1166.
- Fletcher P. (1993): Chemical Thermodynamics for Earth Scientists. Longman Scientific & Technical, Harlow, 464 str.
- Fournier R. O. a Potter R. W. (1982): An equation correlating the solubility of quartz in water from 25 to 900 °C at pressures up to 10,000 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1969 – 1973.
- Franck E. U., Rosenzweig S. a Christoforakos M. (1990): Calculation of the dielectric constant of water to 1000 °C and very high pressures. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 94, 199 – 203.
- Galvez M. E., Connolly J. A. D., Manning C. E. (2016): Implications for metal and volatile cycles from the pH of subduction zone fluids. *Nature* 539, 420 – 424.

- Ganguly J. (2008): Thermodynamics in Earth and planetary sciences. Springer, Berlin, 482 str.
- Gottschalk M. (1997): Internally consistent thermodynamic data set for rock forming minerals in the system $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaOMgO-FeO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-H}_2\text{O-CO}_2$. *European Journal of Mineralogy* 9, 175 – 223.
- Gottschalk M. (2007): Equation of state for complex fluids. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 65, 49 – 97.
- Guilbert J. M. a Park C. F. (1986): The geology of ore deposits. W. H. Freeman, 985 str.
- Grevel K. D. a Chatterjee N. D. (1992): A modified Redlich-Kwong equation of state for $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ fluid mixtures at high pressures and at temperatures above 400 °C. *European Journal of Mineralogy* 4, 1303 – 1310.
- Haar L., Gallagher J. S. a Kell G. S. (1984): Proceedings of the 8th Symposium on Thermophysical Properties. Ed. J.V. Sengers, The American Society of Mechanical Engineers, New York, 1982, vol. II, p. 298.
- Halbach H. a Chatterjee N. D. (1982): An empirical Redlich-Kwong-type equation of state for water to 1 000 °C and 200 Kbar. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 79, 337 – 345.
- Harris F. E. a Alder B. J. (1953): Dielectric polarization in polar substances. *Journal of Chemical Physics* 21, 1031 – 1038.
- Helgeson H. C. a Kirkham D. H. (1974): Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. *American Journal of Science* 274, 1089 – 1198.
- Helgeson H. C, Kirkham D. H. a Flowers G. C. (1981): Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. *American Journal of Science* 281, 1249 – 1516.
- Hill P. G. (1990): A unified fundamental equation for the thermodynamic properties of H_2O . *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 19, 1233 – 1274.
- Holland T. J. B. a Powell R. (1991): A Compensated-Redlich-Kwong (CORK) equation for volumes and fugacities of CO_2 and H_2O in the range 1 bar to 50 kbar and 100 – 1600 °C. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 109, 265 – 273.
- Holland T. a Powell R. (1996): Thermodynamics of order-disorder in minerals: II. Symmetric formalism applied to solid solutions. *American Mineralogist* 81, 1425 – 1437.

- Holland T. J. B. a Powell R. (1998): An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest: An internally consistent thermodynamic dataset. *Journal of Metamorphic Geology* 16, 309 – 343.
- Holland T. J. B. a Powell, R. (2011): An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. *Journal of Metamorphic Geology* 29, 333 – 383.
- Hunt J. D. a Manning C. E. (2012): A thermodynamic model for the system $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ near the upper critical end point based on quartz solubility experiments at 500-1100°C and 5-20 kbar *Geochimica et Cosmochimica Acta* 86, 196 – 213.
- Jiang S., Pitzer K. S. (1996): Phase equilibria and volumetric properties of aqueous CaCl_2 by an equation of state. *Aiche Journal* 42, 585 – 593.
- Johnson J. W. a Norton D. (1991): Critical phenomena in hydrothermal systems: State, thermodynamic, electrostatic, and transport properties of H_2O in the critical region. *American Journal of Science* 291, 541 – 648.
- Johnson J. W., Oelkers E. H., Helgeson H. C. (1992): SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 °C. *Computers and Geoscience* 18, 899 – 947.
- Kerrick D.M. (1990): The Al_2SiO_5 Polymorphs, *Reviews in Mineralogy* 22, 406 str.
- Kerrick M. D. a Connolly J. A. D. (2001): Metamorphic devolatilization of subducted marine sediments and the transport of volatiles into the Earth's mantle. *Nature* 41, 193 – 196.
- Kerrick D. M. a Jacobs G. K. (1981): A modified Redlich–Kwong equation for H_2O CO_2 , and $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ mixtures at elevated pressures and temperatures. *American Journal of Science* 281, 735 – 767.
- Kirkwood J. G. (1939): The dielectric polarization of polar liquids. *Journal of Chemical Physics* 7, 911 – 919.
- Liebscher A. (2010): Aqueous fluids at elevated pressure and temperature. *Geofluids* 10, 3 – 19.
- Manning C. E. (1994): The solubility of quartz in H_2O in the lower crust and upper mantle. *Geochim Cosmochim Acta* 58, 4831 – 4839.
- Manning C. E. (2004): The chemistry of subduction-zone fluids. *Earth and Planetary Science Letters* 223, 1 – 16.
- Manning C. E. (2013): Thermodynamic modeling of fluid-rock interaction at mid-crustal to upper-mantle conditions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 76, 135 – 164.

- Manning C. E., Shock E. L., Sverjensky D. A. (2013): The chemistry of carbon in aqueous fluids at crustal and upper-mantle conditions: experimental and theoretical constraints. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 75, 109 – 148.
- Mao S., Duan Z., Hu J., Zhang Z., Shi L. (2011): Extension of the IAPWS-95 formulation and improved calculation approach for saturated properties. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 185, 53 – 60.
- Marshall W. L. (2008): Dielectric constant of water discovered to be simple function of density over extreme ranges from -35 to $+600$ °C and to 1200 MPa (12000 atm), believed universal. *Nature Precedings* 1 – 40. doi: 10.1038/npre.2008.2472.1, dostupné online.
- Miron G. D., Wagner T., Kulik D. A., Heinrich C. A. (2016): Internally consistent thermodynamic data for aqueous species in the system Na-K-Al-Si-O-H-Cl. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 187, 41 – 78.
- Newton R. C. a Manning C. E. (2000): Quartz solubility in H_2O -NaCl and H_2O - CO_2 solutions at deep crust-upper mantle pressures and temperatures: 2–15 kbar and 500–900 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 2993 – 3005.
- Newton R. C. a Manning C. E. (2003): Activity coefficient and polymerization of aqueous silica at 800 °C, 12 kbar, from solubility measurements on SiO_2 -buffering mineral assemblages. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 146, 135 – 143.
- Newton R. C. a Manning C. E. (2008): Solubility of corundum in the system Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O -NaCl at 800 °C and 10 kbar. *Chemical Geology* 249, 250 – 261.
- Newton R. C. a Manning C. E. (2009): Hydration state and activity of aqueous silica in H_2O - CO_2 fluids at high pressure and temperature. *American Mineralogist* 94, 1287 – 1290.
- Oelkers E. H., Helgeson H. C., Shock E. L., Sverjensky D. A., Johnson J. W., Pokrovskii V. A. (1995): Summary of the apparent standard partial molal Gibbs free energies of formation of aqueous species, mineral, and gases at pressures 1 to 5000 bars and temperatures 25 to 1000 °C. *Journal of Physical Chemistry* 99, 1401 – 1560.
- Pan D., Spanu L., Harrison B., Sverjensky D. A. a Galli G. (2013): The dielectric constant of water under extreme conditions and transport of carbonates in the deep earth. *Proceedings of National Academy of Science* 110, 6646 – 6650.
- Patey G. N., Levesque D., Weis J. J. (1979): Integral equation approximations for dipolar fluids. *Molecular Physics* 38, 219 – 239.
- Patino Douce A. (2011): Thermodynamics of the Earth and planets. Cambridge University Press, Cambridge, 709 str.

- Peng D. Y. a Robinson D. B. (1976): A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15, 59 – 64.
- Pitzer K. S.; Lippman D. Z., Curl jr. R. F., Huggins C. M., Petersen D. E. (1955): The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization. *Journal of American Chemical Society* 77, 3433 – 3440.
- Pitzer K. S. (1983): Dielectric constant of water at very high temperature and pressure. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 80, 4575 – 4576.
- Pitzer K. S. (1995): Ionic fluids. Near-critical and related properties. *Journal of Physical Chemistry* 99, 13070 – 13077.
- Pitzer K. S. a Sterner S. M. (1994): Equations of state valid continuously from zero to extreme pressures for H₂O and CO₂. *Journal of Chemical Physics* 101, 3111 – 3116.
- Philpotts A. R. a Ague J. J. (2009): *Principles of igneous and metamorphic petrology*, 2nd edition. Cambridge University Press, Cambridge, 667 str.
- Plyasunov A. V., Shock E. L. (2001): Estimation of the Krichevskii parameter for aqueous nonelectrolytes. *Journal of Supercritical Fluids* 20, 91 – 103.
- Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T. a Flannery B. P. (2007): *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, New York, 1256 str.
- Redlich O., Kwong J. N. S. (1949): On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chemical Reviews* 44, 223 – 244.
- Ridley J. (2013): *Ore Deposit Geology*. Cambridge University Press, Cambridge, 398 str.
- Rimstidt D. J. (1997): Gangue mineral transport and deposition. *In*: Barnes H. L. (ed.): *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, John Wiley & Sons, str. 487-516.
- Robb L. (2005): *Introduction to ore-forming processes*. Blackwell Publishing, 386 str.
- Sakane S., Lu W., Doren D. J., Shock E. L. a Wood R. H. (2001): Prediction of the Gibbs energies and an improved equation of state for water at extreme conditions from ab initio energies with classical simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 4067 – 4075.
- Saul A. a Wagner W. (1989): A fundamental equation for water covering the range from the melting line to 1273K and pressures up to 25000 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 18, 1537 – 1564.
- Saxena S. K. a Fei Y. (1987): Fluids at crustal pressures and temperatures. I. Pure species. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 95, 370 – 375.

- Shock E. L. a Koretsky C. M. (1995): Metal-organic complexes in geochemical processes: Estimation of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes between metal cations and monovalent organic acid ligands at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1497 – 1532.
- Shock E. L., Oelkers E. H., Johnson J. W., Sverjensky D. A. a Helgeson H. C. (1992): Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions* 88, 803 – 826.
- Shock E. L., Helgeson H. C. a Sverjensky D. A. (1989): Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species: Standard partial molal properties of inorganic neutral species. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 2157 – 2183.
- Shock E. L., Sassani D. C., Willis M. a Sverjensky D. A. (1997): Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 907 – 950.
- Soave G. (1972): Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science* 27, 1197 – 1203.
- Stillinger F (1975): Theory and molecular models for water. *Advances in Chemical Physics* 31, 1 – 101.
- Sun R. a Dubessy J. (2012): Prediction of vapor–liquid equilibrium and PVTx properties of geological fluid system with SAFT-LJ EOS including multi-polar contribution. Part II: Application to H₂O–NaCl and CO₂–H₂O–NaCl System. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 88, 130 – 145.
- Sverjensky D. A., Shock E. L. a Helgeson H. C. (1997): Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 °C and 5 kb. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1359 – 1412.
- Sverjensky D. A., Harrison B. a Azzolini D. (2014): Water in the deep Earth: The dielectric constant and the solubilities of quartz and corundum to 60 kb and 1200 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 129, 125 – 145.
- Tagirov B. a Shott J. (2001): Aluminium speciation in crustal fluids revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3965 – 3992.
- Tanger IV J. C., Helgeson H. C. (1988): Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures. Revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *American Journal of Science* 288, 19 – 98.

- Tropper P., Manning C. E. (2007): The solubility of corundum in H₂O at high pressure and temperature and its implications for Al mobility in the deep crust and upper mantle. *Chemical Geology* 240, 54 – 60
- Uematsu M., Franck E. U. (1980): Static dielectric constant of water and steam. *Journal of Physical Chemistry* 9, 1291 – 1306.
- Wagner W. a Pruss A. (2002): The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 31, 387 – 535.
- Walther J. V. (1997): Experimental determination and interpretation of the solubility of corundum in H₂O between 350 and 600°C from 0.5 to 2.2 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 4955 – 4964.
- Wasserman E., Wood B. a Davies A. (1995): Equation of state for aqueous silica species at pressures from 1 bar to 20 kbar and temperatures from 25 °C to 900 °C based on simulated values of the dielectric constant. *Chemical Geology* 121, 3 – 9.
- Wasserman E., Wood B., Brodholt J. (1995): The static dielectric constant of water at pressures up to 20 kbar and temperatures to 1273 K: experiments, simulations, and empirical equations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1 – 6.
- Weeks J. D. Chandler D. a Andersen H. C. (1971): Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *Journal of Chemical Physics* 54, 5237 – 5247.
- Wood S. A. a Samson I. M. (1998): Solubility of ore minerals and complexation of ore metals in hydrothermal solutions. *Reviews in Economic Geology* 10, 33 – 80.
- Yardley B. W. D. a Bodnar R. J. (2014): Fluids in the continental crust. *Geochemical Perspectives* 3, 1 – 127.
- Yeatts L. B., Dunn L. A., Marshall W. L. (1971): Electrical conductances and ionization behavior of sodium chloride in dioxane-water solutions at 100° and pressures to 4000 bars. *Journal of Physical Chemistry* 75, 1099 – 1106.
- Zhang Z. a Duan Z. (2005): Prediction of the PVT properties of water over wide range of temperatures and pressures from molecular dynamics simulation. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 149, 335 – 354.

9. Poděkování

Za trpělivé pětileté vedení své diplomové práce a veškerou pomoc bych ráda poděkovala svému školiteli, prof. Davidu Dolejšovi. Velkou vděčnost bych zároveň ráda vyjádřila svému konzultantovi a kamarádovi, dr. Vašíkovi Špillarovi, pro všechny ty hodiny diskuzí nad texty, kódy a uklidňování. Děkuji také své rodině, zejména mámě, tátovi, sestře válečnici Kačce a úžasným prarodičům za bezbřehou náklonost a pochopení. A protože mi Bůh nadělil do života velkou tlupu rozmilých přátel, pokusím se ještě vyjádřit díky: Magdičce Hrnkové za deky a ledový čaj; Káče Schlögllové za internacionální diskuze; Mariji Topolové za bohémské jízdy, výlety a rady o módě; Jáchymovi Topolovi za indiánské náčelnictví a literární kurzy; Jarce Řáhové a Lucce Vaňkové za jejich obdivuhodnou vytrvalost v oboru a holčičí sedánky; Hanče Tenglerové za nudle a fancy kafička; Mané a jejím dětem za pobyty v Košířích; Denče Yaka za informace o východních kulturách; Monče Pokorné za čajíky; Kačce Crhové za výlety do Milovic; svým kmotřencům a jejich rodičům z Blanska. Rozhodně také celé partě spolužáků z ÚPSG. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat svým kolegům z Knihovny Václava Havla, kteří mi umožnili výjezdy za školitelem do Freiburgu a měli vždy pochopení.